VERONICA ANDREI

CHIMIE ORGANICĂ PENTRU BACALAUREAT-
teorie și probleme rezolvate
Ediție revizuită

2018

Referent științific: prof. Viorel Mihăilă
Liceul Teoretic ,,Nicolae Iorga" Brăila

Descriere CIP a Bibliotecii Naționale a României
Andrei Veronica
Chimie organică pentru bacalaureat-teorie și probleme rezolvate
Editura Lucas, 2013, Brăila
ISBN 976-606-93526-1-8

547(075.35)(076)

Cuvânt înainte

Lucrarea de față se adresează elevilor de liceu pentru consolidarea noțiunilor de chimie organică, dar și celor care se pregătesc pentru examenul de bacalaureat, fiind elaborată în concordanță cu programa de examen la disciplina chimie.

„Chimia organică pentru bacalaureat, teorie și probleme rezolvate" are la bază conținuturile științifice din manualele alternative, constituind un material auxiliar eficient care să încurajeze efortul elevilor de a înțelege compoziția, structura și transformările substanțelor organice.

Lucrarea este structurată pe 14 capitole și cuprinde conținuturile de chimie organică corespunzătoare programei de bacalaureat în vigoare. Fiecare capitol conține o sinteză a noțiunilor teoretice fundamentale, dar și câteva tipuri de exerciții și probleme rezolvate specifice temelor respective.

Atât noțiunile teoretice, cât și problemele rezolvate, sunt prezentate într-un mod simplu, logic și riguros, astfel încât să fie accesibile tuturor elevilor care doresc să înțeleagă și să învețe chimia organică.

Autoarea mulțumește anticipat elevilor care vor utiliza această lucrare în pregătirea lor și colegilor profesori care vor considera că este un material auxiliar util în activitatea didactică.

Și nu uitați, dragi elevi, că *„Există doar un lucru bun, știința, și doar unul rău, neștiința"* (Socrate).

Succes!

Prof. Veronica Andrei

Cuprins

Cuvânt înainte.....3
Programa de bacalaureat pentru disciplina chimie organică.....5
1. Structura și compoziția substanțelor organice.....8
2. Clasificarea compușilor organici.....19
3. Tipuri de reacții chimice în chimia organică.....22
4. Alcani.....25
5. Alchene.....37
6. Alchine.....46
7. Cauciucul natural, sintetic și mase plastice.....51
8. Arene.....57
9. Alcooli.....71
10. Acizi carboxilici.....81
11. Grăsimi și agenți tensioactivi.....90
12. Zaharide.....99
13. Aminoacizi. Proteine.....109
14. Exerciții și probleme recapitulative.....118
15. Bibliografie.....126

Programa de bacalaureat pentru disciplina chimie organică

Anexa nr. 2 la OMENCS nr. 5070 / 31.08.2016 privind organizarea şi desfăşurarea examenului de bacalaureat național - 2017

COMPETENŢE DE EVALUAT

1. Explicarea unor fenomene, procese, procedee întâlnite în viaţa de zi cu zi.
1.1. Clasificarea compuşilor organici în funcţie de natura grupei funcţionale.
1.2. Diferenţierea compuşilor organici în funcţie de structura acestora.
1.3. Descrierea comportării compuşilor organici studiaţi în funcţie de clasa de apartenenţă.
2. Investigarea comportării unor substanţe chimice sau sisteme chimice.
2.1. Efectuarea de investigaţii pentru evidenţierea unor caracteristici, proprietăţi, relaţii.
2.2. Formularea de concluzii care să demonstreze relaţii de tip cauză-efect.
2.3. Evaluarea măsurii în care concluziile investigaţiei susţin predicţiile iniţiale.
3. Rezolvarea de probleme în scopul stabilirii unor corelaţii relevante, demonstrând raţionamente deductive şi inductive.
3.1. Rezolvarea problemelor cantitative/ calitative.
3.2. Conceperea sau adaptarea unei strategii de rezolvare pentru a analiza o situaţie.
3.3. Justificarea explicaţiilor şi soluţiilor la probleme.
4. Comunicarea înţelegerii conceptelor în rezolvarea de probleme, în formularea explicaţiilor, în conducerea investigaţiilor şi în raportarea de rezultate.
4.1. Utilizarea, în mod sistematic, a terminologiei specifice într-o varietate de contexte de comunicare.
4.2. Procesarea unui volum important de informaţii şi realizarea distincţiei dintre informaţii relevante/irelevante şi subiective/obiective.
4.3. Decodificarea şi interpretarea limbajului simbolic şi înţelegerea relaţiei acestuia cu limbajul comun.
5. Evaluarea consecinţelor proceselor şi acţiunii produselor chimice asupra propriei persoane şi asupra mediului.
5.1. Analizarea consecinţelor dezechilibrelor generate de procesele chimice poluante şi folosirea necorespunzătoare a produselor chimice.
5.2. Justificarea importanţei compuşilor organici.

CONȚINUTURI

1. *Structura şi compoziţia substanţelor organice*.

- Introducere în studiul chimiei organice: obiectul chimiei organice, elemente organogene, tipuri de catene de atomi de carbon, serie omoloagă, formule brute, formule moleculare și formule de structură plane ale claselor de compuși organici studiați.
- Legături chimice în compuşii organici.
- Izomeria de catenă, de poziție pentru compușii organici studiați. Izomeria optică: carbon asimetric, enantiomeri, amestec racemic.

2. *Clasificarea compuşilor organici:* hidrocarburi şi compuşi cu funcţiuni:

- Compuşi cu grupe funcţionale monovalente: compuşi halogenaţi, compuşi hidroxilici, amine.
- Compuşi cu grupe funcţionale divalente şi trivalente: compuşi carbonilici, compuşi carboxilici.
- Compuşi cu funcţiuni mixte: aminoacizi, zaharide, hidroxiacizi.

3. *Tipuri de reacții chimice în chimia organică*

- Reacţii de substituţie (monohalogenarea propanului, nitrarea fenolului).
- Reacţii de adiţie (bromurarea propenei (cu Br_2 şi HBr), bromurarea acetilenei (cu Br_2 şi HBr)).
- Reacții de eliminare (dehidrohalogenarea 2-bromobutanului, deshidratarea 2- butanolului).
- Reacții de transpoziție (izomerizarea n-pentanului).

4. *Alcani* – serie omoloagă, denumire, formule de structură; izomerie de catenă; proprietăţi fizice, proprietăţi chimice: clururarea metanului, monohalogenarea propanului, izomerizarea butanului, cracarea şi dehidrogenarea butanului; arderea. Benzine, cifra octanică; putere calorică.

5. *Alchene* – serie omoloagă, denumire, formule de structură; izomerie de catenă şi de poziţie, proprietăţi fizice, proprietăţi chimice: adiţia H_2, X_2, HX, H_2O; regula lui Markovnicov; polimerizarea.

6. *Alchine* – serie omoloagă, denumire, formule de structură; structura acetilenei, izomerie de catenă şi de poziţie; proprietăţi fizice, proprietăţi chimice: adiţia H_2, X_2, HX, H_2O, regula lui Markovnicov; arderea.
Obţinerea acetilenei din carbid. Importanţa practică a acetilenei.
Polimerizarea clorurii de vinil, acrilonitrilului, acetatului de vinil.

7. *Cauciucul natural şi sintetic, mase plastice:* proprietăţi fizice, importanţă.

8. *Arene*: benzen, toluen, naftalină: formule moleculare şi de structură plane, proprietăţi fizice, proprietăţi chimice: benzen, toluen, naftalină – halogenare, nitrare. Alchilarea benzenului cu propenă.

9. *Alcooli*: metanol, etanol, glicerină – formule de structură, denumire, proprietăţi fizice (stare de agregare, solubilitate în apă, punct de fierbere).

Proprietăţi chimice: fermentaţia acetică, arderea metanolului, obţinerea trinitratului de glicerină, deshidratarea 2-butanolului. Oxidarea etanolului ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$). Acţiunea biologică a etanolului.

10. *Acizi carboxilici*: formule de structură, proprietăţi fizice; proprietăţi chimice: reacţii cu metale reactive, oxizi metalici, hidroxizi alcalini, carbonaţi, reacţia cu alcooli. Esterificarea acidului salicilic; hidroliza acidului acetilsalicilic.

11. *Grăsimi Agenți tensioactivi*: stare naturală, proprietăți fizice, importanță. Hidrogenarea grăsimilor lichide. Hidroliza grăsimilor.

Agenți tensioactivi: săpunuri și detergenți – acțiunea de spălare. Obținerea săpunului.

12. *Zaharide*: glucoza, zaharoza, amidon, celulozã - stare naturală, proprietăți fizice, importanță.

Monozaharide: glucoza și fructoza (formule plane), formule de perspectivã (Haworth): glucopiranoza, fructofuranoza. Oxidarea glucozei (reactiv Tollens și Fehling). Condensarea monozaharidelor. Hidroliza enzimaticã a amidonului.

13. *Aminoacizi:* (glicina, alanina, valina, serina, cisteina, acidul glutamic, lisina): definiție, denumire, clasificare, proprietăți fizice, caracter amfoter. Identificarea aminoacizilor. Condensarea aminoacizilor.

Proteine: stare naturală, proprietăți fizice, importanță. Hidroliza enzimaticã a proteinelor. Denaturarea proteinelor.

14. *Calcule chimice. Utilizări ale substanţelor studiate.* Rezolvare de probleme, calcule stoechiometrice (pe baza formulei chimice și a ecuației reacției chimice), puritate, randament. Utilizări ale substanţelor studiate. Interpretarea rezultatelor din activitatea experimentală.

1. STRUCTURA ŞI COMPOZIŢIA SUBSTANŢELOR ORGANICE

Conţinuturi:

- ✓ Elemente organogene
- ✓ Legături chimice în compuşii organici
- ✓ Tipuri de catene de atomi de carbon
- ✓ Formule brute, moleculare şi de structură ale claselor de compuşi organici studiaţi
- ✓ Izomeria de catenă, de poziţie pentru compuşii organici studiaţi
- ✓ Izomeria optică: carbon asimetric, enantiomeri, amestec racemic

Elemente organogene

Chimia organică (chimia carbonului) studiază hidrocarburile şi derivaţii acestora. Hidrocarburile sunt compuşi organici care conţin numai atomi de carbon şi hidrogen, iar derivaţii acestora conţin şi atomi ai altor elemente chimice.

Elementele organogene sunt elementele chimice care formează compuşii organici: carbon (C), hidrogen (H), oxigen (O), azot (N), halogeni (F, Cl, Br, I), sulf (S), fosfor (P) şi în unele cazuri atomi şi ioni metalici.

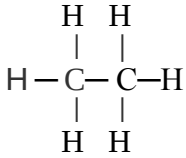
Legături chimice în compuşii organici

Majoritatea legăturilor sunt *covalente.* dar apar şi *legături ionice* în compuşii organici.

Legături covalente

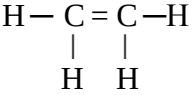
- ❖ *După numărul de electroni puşi în comun sunt:*
  - *simple-* fiecare atom pune în comun câte un electron, se mai numeşte *dublet sigma, σ*
  - *duble-* fiecare atom pune în comun câte doi electroni, conţine *două dublete: σ, π*
  - *triple-* fiecare atom pune în comun câte trei electroni, conţine *trei dublete: σ, 2π*
- ❖ *După natura atomilor*
  - *omogene (nepolare)* - atomi identici
  - *eterogene (polare)* - atomi diferiţi

Etanul CH_3-CH_3



conţine 7 legături σ

Etena $CH_2=CH_2$



conţine 5 legături σ şi o legătură π

Etina $CH \equiv CH$ $H-C\equiv C-H$ conţine 3 legături σ şi *2* legături π

Compuşii saturaţi conţin numai legături covalente simple, σ.
Compuşii nesaturaţi conţin atât legături simple cât şi legături π.

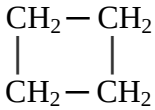
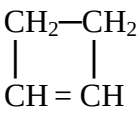
Legături ionice

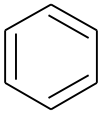
- ✓ Acetiluri ale metalelor alcaline $Na^+ \ ^-C \equiv C^- \ Na^+$ $Ca^{2+} \ ^-C \equiv C^-$
- ✓ Alcoxizi $CH_3O^- \ Na^+$
- ✓ Fenoxizi $C_6H_5O^- \ Na^+$
- ✓ Săruri cuaternare de amoniu $[CH_3 \ NH_3]^+ \ Cl^-$

Numărul de covalenţe realizate de atomii elementelor organogene:
Carbonul este tetravalent (IV)
Azotul este trivalent (III)
Oxigenul şi sulful sunt divalenţi (II)
Halogenii şi hidrogenul sunt monovalenţi (I)

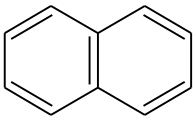
Tipuri de catene de atomi de carbon

Atomii de carbon au capacitatea de a se lega unii cu alţii formând lanţuri de atomi numite ***catene.***
Catenele pot fi:

1. *Saturate*, între atomii de carbon sunt numai legături simple;
   - *Liniare* $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
   - *Ramificate* $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$
   - *Ciclice*  sau
2. *Nesaturate*, între atomii de carbon sunt legături simple cât şi multiple;
   - Liniare $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$
   - Ramificate $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - C \equiv CH$
   - Ciclice 
3. *Aromatice*, atomii de carbon formează cicluri (nuclee benzenice);
   - Mononucleare

     benzen
   - Polinucleare



naftalina

Tipuri de atomi de carbon din catene

Atomii de carbon se clasifică după numărul legăturilor prin care se leagă de alţi atomi de carbon, astfel:

- *Nulari,* nu realizează nicio covalenţă cu alţi atomi de carbon;
- *Primari,* realizează o covalenţă cu alt atom de carbon;
- *Secundari,* realizează două covalenţe cu alt/alţi atomi de carbon;
- *Terţiari,* realizează trei covalenţe cu alt/alţi atomi de carbon;
- *Cuaternari,* realizează patru covalenţe cu alţi atomi de carbon.

Exemplu: $\overset{n}{CH_3}OH$, $\overset{p}{CH_3}-\overset{p}{CH_3}$, $\overset{p}{CH_3}-\overset{s}{CH_2}-\overset{t}{CH}(\overset{p}{CH_3})-\overset{p}{CH_3}$, $\overset{s}{CH_2}=\overset{c}{C}(\overset{p}{CH_3})-\overset{p}{CH_3}$

Formule brute, moleculare şi de structură

Formula procentuală (compoziţia procentuală) arată masa fiecărui element din 100g substanţă.

Dacă suma procentelor este mai mică de 100, atunci diferenţa se atribuie oxigenului.

Exemplu:

Determinaţi compoziţia procentuală a acidului propanoic, CH_3-CH_2-COOH

$\mu C_3H_6O_2 = 36 + 6 + 32 = 74$ g/mol

74 g substanţă.....36g C.....6g H.....32g O

100 g substanţă.....p_1..... p_2..... p_3

$p_1 = \frac{3600}{74}$ $\quad p_2 = \frac{600}{74}$ $\quad p_3 = \frac{3200}{74}$

Sau $\% C = \frac{Nr.atomi \cdot 12 \cdot 100}{\mu}$ $\quad \% O = \frac{Nr.atomi \cdot 16 \cdot 100}{\mu}$

Formula brută arată raportul numeric al atomilor unei substanţe.

Formula brută se stabileşte din compoziţia procentuală de masă a substanţei organice, astfel: *se împart procentele la masele atomice corespunzătoare, iar rezultatele se împart la cel mai mic*.

Exemplu:

O hidrocarbură conţine 85,71% C şi 14,29% H şi are masa molară 56 g/mol. Care este formula brută a hidrocarburii.

C $\frac{85,71}{12} = 7,14$ at.gram $\qquad \frac{7,14}{7,14} = 1$at.C

$\Rightarrow$ <u>formula brută CH_2</u>

H $\frac{14,29}{1}$ = 14,29 at.gram $\frac{14,29}{7,14}$ = 2 at.H

Formula moleculară arată numărul real al atomilor dintr-o moleculă şi este egală sau multiplu întreg al fomulei brute. Se notează $(CH_2)n$, unde n poate fi 1,2,3,4..... şi se determină cunoscând masa molară.

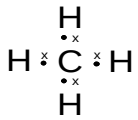
$\mu_{\text{fomulă brută}} \cdot n = \mu_{\text{fomulă moleculară}}$

14n = 56, n = 4 $\Rightarrow$ <u>formula moleculară C_4H_8</u>

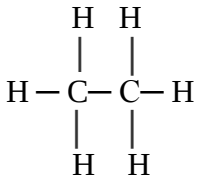
Formula structurală arată modul de legare a atomilor în moleculă și se reprezintă prin:

1. *Formule plane*

- *Formule Lewis*, arată electronii puşi în comun;



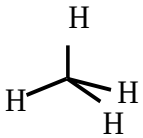
- *Formule de proiecţie*, se reprezintă legăturile chimice prin linii;



- *Formule de proiecţie restrânse (formule de structură plană)*

$CH_3 – CH_3$

2. *Formule spaţiale, modele spaţiale* prezintă modul de orientare în spaţiu a legăturilor chimice.



Compoziţia cantitativă a unui compus organic se poate exprima şi prin *raport de masă (masic), raport atomic (numeric).*

Exemplu:

Stabiliţi raportul de masă şi raportul atomic al glucozei.

$\mu C_6H_{12}O_6$ = 72 + 12 + 96 = 180 g/mol

Raport de masă C: H: O = 72 : 12 : 96 = 6 : 1: 8

Raport atomic C: H: O = 6 : 12 : 6 = 1: 2: 1

Aplicaţii-determinare formule

1) O substanță organică conține 52,17% C, 13,04% H și are densitatea în raport cu hidrogenul d_{H2} = 23. Identificați formula brută, moleculară și o formulă structurală.

Rezolvare:

- se determină procentul masic de oxigen,

100 – (52,17 + 13,04) = 34,79% O

- se determină formula brută,

C 52,17 / 12 = 4,34 atomi-gram
H 13,04 / 1 = 13,04 atomi-gram
O 34,79 / 16 = 2,17 atomi-gram
} : 2,17 ⇒ 2 at. C, 6 at.H, 1 at. O

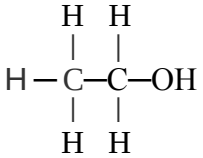
formula brută C_2H_6O

- se calculează masa molară și se determină formula moleculară, $(C_2H_6O)_n$

$d_{H2} = \frac{\mu}{\mu_{H2}}$, μ = 2·23= 46 g/mol, (24 + 6 + 16) n = 46, n = 1

formula moleculară C_2H_6O

- se scrie formula structurală ținând seama de numărul de covalențe ale atomilor.



2) Un compus organic conține carbon, hidrogen și oxigen în rapoartele masice C:H:O = 6:1:8. Cunoscând că, densitatea vaporilor compusului în raport cu aerul este 3,114, stabiliți formula moleculară a compusului. (μ_{aer} = 28,9 g/mol).

Rezolvare:

- se determină formula brută (se procedează la fel ca și în cazul procentelor),

C 6 /12 = 0,5 atomi-gram
H 1 / 1 = 1 atomi-gram
O 8 / 16 = 0,5 atomi-gram
} : 0,5 ⇒ 1 at.C, 2 at. H, 1 at. O

f. brută CH_2O

- se calculează masa molară și se determină formula moleculară $(CH_2O)_n$

$d_{aer} = \frac{\mu}{\mu_{aer}}$, μ = 3,114 · 28,9 = 90 g/mol, (12+ 2 + 16) n = 90, n=3

formula moleculară $C_3H_6O_3$

3) O hidrocarbură cu masa molară 100 g/mol are raportul masic C:H = 21:4. Determinați formula moleculară și formula structurală care să conțină 4 atomi de Cprimari, 2atomi Csecundari și un atom de Ccuaternar.

Rezolvare:

- se calculează formula brută

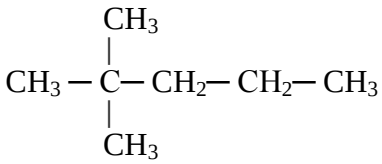
C $\frac{21}{12}$ = 1,75 atomi-gram 1,75 / 1,75 = 1 ⇒ formula brută $CH_{2,28}$

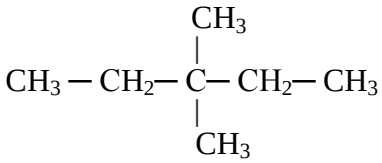
H $\frac{4}{1}$ = 4 atomi-gram 4 / 1,75 = 2,28

- se calculează formula moleculară $(CH_{2,28})n$

14,28n = 100, n = 7, formula moleculară C_7H_{16}

- formula structurală





4) Un compus organic are densitatea vaporilor săi în raport cu aerul egală cu 3,01 și compoziția procentuală 68,96 C, 14,94% H și 16,09% N.

a. Să se stabilească formula moleculară a compusului și o formulă structurală.

b. Precizați numărul de legături σ din formula determinată.

Rezolvare:

a. C $\frac{68,96}{12}$ = 5,74 atomi-gram 5,74 / 1,14 = 5

H $\frac{14,94}{1}$ = 14,94 atomi-gram 14,94 / 1,14 = 13 ⇒ f. brută $C_5H_{13}N$

N $\frac{16,09}{14}$ = 1,14 atomi-gram 1,14 / 1,14 = 1

d_{aer} = 3,01 μ = 3,01·28,9 = 87 g/mol

(5·12 + 13 + 14)n = 87, n=1, formula moleculară $C_5H_{13}N$

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

b. Compusul conține 18 legături σ.

Izomeria compuşilor organici

Izomerii sunt substanțe cu aceeași formulă moleculară (compoziție procentuală), dar formule structurale diferite.

1. *Izomeri de constituție,* diferă prin modul de legare a atomilor, au proprietăți fizice și chimice diferite și pot fi:

- *Izomeri de poziție*, sunt izomeri care diferă prin poziția unei grupe funcționale sau a unei legături multiple (dublă, triplă) în catenă;

  Ex: $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ și $CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3$

  1-clorobutan 2-clorobutan

  $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ și $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$

  1-pentena 2-pentena

- *Izomeri de catenă*, sunt izomeri care diferă prin aranjamentul atomilor de carbon (tipul atomilor de carbon) în catenă;

  Ex: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

  n-butan 2-metilpropan

- *Izomeri de funcțiune*, sunt izomeri care conțin în moleculă grupe funcționale diferite și care aparțin unor clase de substanțe diferite;
- *Izomeri de compensație*, sunt izomeri care conțin în moleculă aceeași grupă funcțională și diferă prin mărimea radicalilor legați de grupa funcțională.

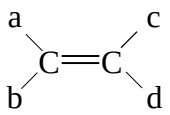
2. *Izomeri de configurație (sterici, stereoizomeri),* au aranjament spațial diferit al atomilor sau grupelor de atomi; diferă mai puțin prin proprietățile fizico-chimice.

- *Izomeri geometrici*, stereoizomeri care prezintă aranjamente diferite ale atomilor față de un plan (legătură dublă, ciclu) al moleculei;
- *Izomeri optici*, stereoizomeri nesuperpozabili care se află unul față de altul în relația obiect-imaginea sa în oglindă;

Izomeria geometrică

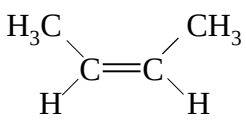
Condiția ca, o substanță cu legătură dublă să prezinte izomeri geometrici, este: *fiecare atom de carbon din legătura dublă să aibă substituenți diferiți:*

$a \neq b$ și $c \neq d$

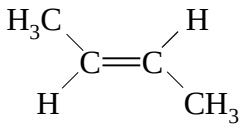


Izomerul cis are substituenții identici de la atomii de carbon din legătura dublă de aceeași parte a planului legăturii π din legătura dublă.

Izomerul trans are substituenții identici de la atomii de carbon din legătura dublă de o parte și de alta a planului legăturii π din legătura dublă.
Exemplu: 2-butena $CH_3 — CH = CH — CH_3$



cis-2-butena



trans-2-butena

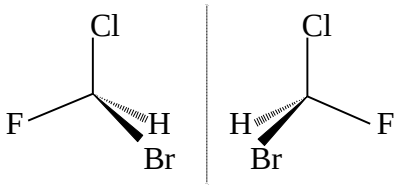
Izomeria optică

Un compus chimic prezintă ***izomerie optică*** dacă molecula sa conține cel puțin un atom de ***carbon asimetric*** (centru de chiralitate). Molecula care conține un atom de carbon asimetric este ***chirală***. Moleculele chirale nu admit un plan sau centru de simetrie.

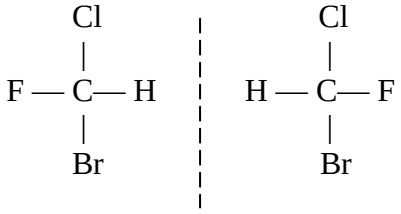
Un atom de carbon asimetric este un atom de carbon saturat care are cele patru covalențe ocupate cu patru ***substituenți*** (atomi sau grupe de atomi) ***diferiți***.

Izomerii optici sunt modelul structural al moleculei și imaginea sa în oglindă și se reprezintă prin:

- Formule de configurație



- Formule de proiecție Fischer



Pereche de enantiomeri (+, -)

Izomerii optici se mai numesc ***enantiomeri*** sau ***antipozi optici***. Ei rotesc planul luminii polarizate, proprietate numită activitate optică.

Izomerii optici sunt:

- Dextrogir, d sau +, rotește planul luminii polarizate spre dreapta cu un unghi, α.
- Levogir, l sau -, rotește planul luminii polarizate spre stânga cu același unghi, α.

Amestecul racemic este amestecul echimolar ($\upsilon_+ = \upsilon_-$) al celor doi enantiomeri (antipozi optici). Amestecul racemic nu are activitate optică (optic inactiv) și se notează (±).

Sensul de rotație al planului luminii polarizate se determină cu ajutorul polarimetrului.

Activitatea optică a unei substanțe se exprimă prin rotația specifică, [α].

$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$, unde α – unghiul cu care este rotit planul luminii polarizate;

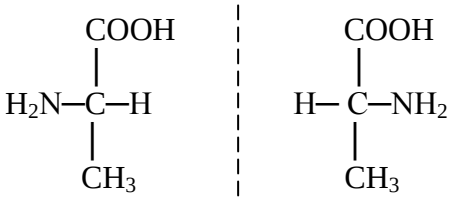
c – concentrația procentuală a soluției (g/100cm^{3}soluție);

l – lungimea stratului de substanță sau soluție străbătut de lumină.

Numărul de enantiomeri este dat de relația $\mathbf{2^n}$, unde ***n*** reprezintă numărul de atomi de carbon asimetrici (chirali).

Exemplu: $CH_3-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$ are un atom de carbon asimetric, 2 enantiomeri;

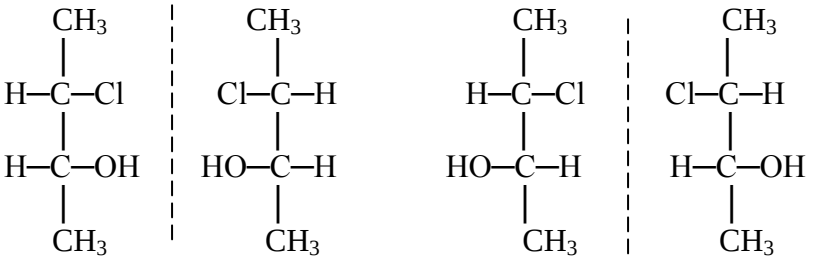
ac. 2-aminopropanoic (α-alanina)



Pereche de enantiomeri (+, -)

2-cloro-3-hidroxi-butan, are doi atomi de carbon asimetrici, $2^2 = 4$ enantiomeri (2 perechi de enantiomeri).

$CH_3-\overset{*}{C}H(Cl)-\overset{*}{C}H(OH)-CH_3$



I II III IV

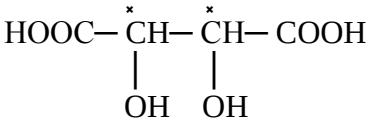
Perechea 1 (+, -) Perechea 2(+, -)

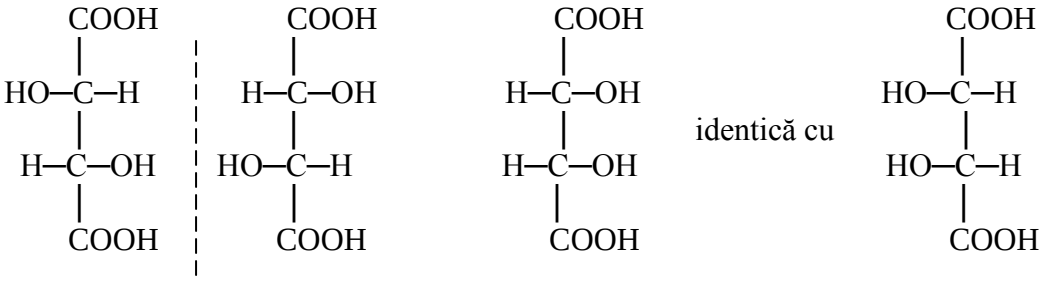
Stereoizomerii I și II sau III și IV sunt enantiomeri, deoarece se află unul față de celălalt în relația obiect-imagine în oglindă.

Stereoizomerii I și III sau I și IV sau II și III sau II și IV sunt diastereoizomeri, deoarece nu se află în relația obiect-imagine în oglindă.

Exceptie: dacă atomii de carbon asimetrici au aceeași substituenți, numărul enantiomerilor se reduce, deoarece apare o *configurație mezoformă* care nu are activitate optică (optic inactivă). Configurația mezoformă admite un plan de simetrie, iar cei doi atomi de carbon vor determina o rotire a planului luminii polarizate în sensuri opuse cu același unghi, ceea ce determină anularea activității optice.

Exemplu: acidul tartric (acid 2,3-dihidroxibutandioic)





Perechea de enantiomeri (+, -) Configurație mezoformă (inactivă optic)
Acid mezotartric

Acidul tartric conține 2 atomi de carbon asimetrici, aceștia au aceeași substituenți, iar numărul de stereoizomeri se reduce la 3 (2 enantiomeri și o configurație mezoformă).

Substanțele organice cu activitate optică pot fi întâlnite la toate clasele de compuși, cu condiția ca acestea să prezinte fenomenul de chiralitate. Aminoacizii, proteinele, zaharidele, etc. sunt clase de compuși din organismele vii, a căror comportare biochimică este determinată mai ales de activitatea optică pe care o au.

Aplicații – izomeria optică

I. Scrieţi formulele de structură ale izomerilor optici pentru următorii compuși:

a) 2-clorobutan;

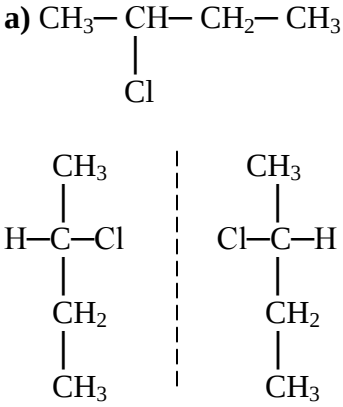
b) Alcanul cu număr minim de atomi de carbon ce conține un atom de carbon asimetric;

c) Cea mai simplă monoamină primară saturată care conţine un atom de carbon asimetric;

d) Alchena cu formula C_6H_{12} care conţine un atom de carbon asimetric.

Rezolvare:

a)



Perechea de enantiomeri (+, -)

b) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ 3-metil-hexan

c) $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_3$ 2-butanamina (sec.butilamina)

d) $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ 3-metil-1-pentena

II. Calculaţi volumul soluţiei de acid (+) lactic 0,2 M care este necesar să se adauge la 10 mL soluţie de acid (−) lactic 0,1 M, pentru a se forma amestec racemic.

Rezolvare:

Amestecul racemic conține număr egal de moli de enantiomeri.

$\upsilon_+ = \upsilon_-$

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S} \Rightarrow \upsilon_- = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001$ moli $\Rightarrow \upsilon_+ = 0,001$ moli

$V_S = \frac{0,001}{0,2} = 0,005$ L sau 5 mL acid (+) lactic

2. CLASIFICAREA COMPUŞILOR ORGANICI

Conținuturi:

- *Hidrocarburi*
- *Compuşi cu funcţiuni*
  - ✓ Compuşi cu grupe funcţionale monovalente: compuşi halogenaţi, compuşi hidroxilici, amine;
  - ✓ Compuşi cu grupe funcţionale divalente: compuşi carbonilici;
  - ✓ Compuşi cu grupe funcţionale trivalente: compuşi carboxilici;
  - ✓ Compuşi cu funcţiuni mixte: aminoacizi, zaharide, hidroxiacizi;

Hidrocarburi

După natura legăturilor chimice:

- *Saturate aciclice* – alcani, conțin legături simple C─C și C─H;
- *Nesaturate aciclice* – alchene (o legătură dublă C = C) , alchine (conțin o legătură triplă C ≡ C);
- *Aromatice* – conțin nuclee benzenice;

După tipul catenei:

- *Aciclice* – au catene deschise, liniare sau ramificate;
- *Ciclice* – au catene închise;

Compuşi cu funcţiuni

Sunt compuși organici ce conțin una sau mai multe ***grupe funcționale***.

Grupa funcțională este un atom sau grup de atomi dintr-o moleculă care determină proprietățile fizice și chimice ale acesteia.

După natura atomilor pe care îi conțin, grupele funcționale pot fi:

- ✓ *Omogene*: legături duble $-\underset{|}{C} = \underset{|}{C}-$ și legături triple $-C \equiv C-$
- ✓ *Eterogene*: atomi specifici (─F, ─Cl, ─Br, ─I), grupe de atomi (─OH, ─COOH, $-NH_2$).

Valența grupei funcționale arată numărul de atomi de hidrogen de la un atom de carbon înlocuiți de heteroatomi (halogen, oxigen, azot) care formează grupa funcțională. După *valența grupei funcționale*, compușii funcționali se clasifică astfel:

Compuşi cu grupe funcţionale monovalente

Compuși halogenați: R─ X, X (─F, ─Cl, ─Br, ─I)

Ex: $CH_3 - CH_2 - Cl$ cloroetan

Compuși hidroxilici

- Alcooli R─ OH, $CH_3 - OH$ metanol
- Fenoli Ar─ OH, $C_6H_5 - OH$ fenol

Amine: $R - NH_2$, $CH_3 - CH_2 - NH_2$ etanamina

Compuşi cu grupe funcţionale divalente

Compuşi carbonilici

- Aldehide: R─ CH= O, CH_3─ CH= O etanal
- Cetone: R─ C= O, CH_3─ C= O propanonă

	R	CH_3

Compuşi cu grupe funcţionale trivalente

Compuşi carboxilici: R─ COOH, CH_3─ COOH, acid etanoic

Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici: esteri, amide, nitrili, cloruri acide, anhidride acide.

Compuşi cu grupe funcţionale mixte

Sunt compuşi ce conţin două sau mai multe grupe funcţionale diferite.

- Aminoacizi, conţin grupe amino (─NH_2) şi grupe carboxil (─COOH);
- Hidroxiacizi, conţin grupe hidroxil (─OH) şi grupe carboxil (─COOH);
- Zaharide, conţin grupe hidroxil (─OH) şi grupe carbonil (─C=O);

Aplicaţii

1. Compusul de mai jos este o hidrocarbură şi are următoarea formulă de structură:

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} - CH_2 - CH - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad C_2H_5$$

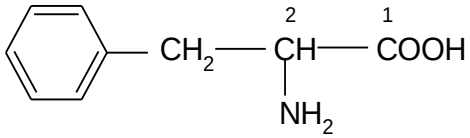
a) Precizaţi tipul catenei de atomi de carbon;
b) Precizaţi clasa de hidrocarburi din care face parte compusul;
c) Calculaţi procentul masic de hidrogen din molecula acestui compus;
d) Calculaşi masa de carbon din 2 moli compus;
e) Precizaţi tipul atomilor de carbon numerotaţi;
f) Stabiliţi formula brută a compusului.

Rezolvare:

a) Catena nesaturată ramificată
b) Alchene
c) C_9H_{18}, $\mu = 9 \cdot 12 + 18 = 126$ g/mol,
126 g subst.....18 g H
100 g subst.....x, x = 14,28% H

d) m=2·108= 216g carbon
e) C_1 secundar, C_2 terţiar, C_3 terţiar
f) Raportul numeric al atomilor C:H = 9:18 = 1:2 *formula brută* este CH_2

2. Compusul cu formula structurală de mai jos este un aminoacid esenţial:



a) Precizați grupele funcționale și valența lor;
b) Calculați procentul masic de oxigen din aminoacid;
c) Precizați natura atomilor de carbon numerotați;
d) Precizați formula brută a compusului.

Rezolvare:

a) Grupă carboxil (─COOH) , trivalentă; amino (─NH_2), monovalentă
b) $C_9H_{11}O_2N$ $\mu = 9\cdot12 + 11 + 16\cdot2 + 14 = 165$ g/mol

$$\% O = \frac{3200}{165} = 19{,}39$$

c) C_1 primar, C_2 secundar
d) Raportul numeric al atomilor C:H:O:N = 9:11:2:1 *formula brută* este aceeași cu *formula moleculară* $C_9H_{11}O_2N$.

3) Un compus organic (A) are următoarea catenă:

```
C—C≡C—O—C=O
|          |
N          C
```

a. Completati cu atomi de hidrogen catena de mai sus.
b. Precizați numărul legăturilor σ (sigma) realizate de atomii de carbon într-o moleculă de compus(A).
c. Calculați masa de compus (A) ce conține $180{,}66 \cdot 10^{23}$ electroni π.
d. Determinați raportul atomic C*primar* : C*terțiar* din molecula compusului (A).
e. Notați formula moleculară și formula brută a compusului (A).

Rezolvare:

a.

```
CH2—C≡C—O—C=O
  |          |
 NH2        CH3
```

b. 12 legături σ realizate de atomii de carbon

c. o moleculă conține 6 electroni π, $\upsilon = \frac{N}{N_A \cdot 6e} = \frac{180{,}66\cdot10^{23}}{6{,}022\cdot10^{23}\cdot6} = 5$ moli

d. Cprimar : Cterțiar = 3:1
e. formula moleculară $C_5H_7O_2N$, formula brută $C_5H_7O_2N$

3.TIPURI DE REACȚII CHIMICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Conținuturi:

- ✓ Reacţii de substituţie (monohalogenarea propanului, nitrarea fenolului).
- ✓ Reacții de adiție (bromurarea propenei (cu Br_2 şi HBr), bromurarea acetilenei (cu Br_2 şi HBr)).
- ✓ Reacții de eliminare (dehidrohalogenarea 2-bromobutanului, deshidratarea 2- butanolului).
- ✓ Reacții de transpoziție (izomerizarea n-pentanului).

I. Reacții de substituție – înlocuirea unor atomi sau grupe de atomi cu alți atomi sau grupe de atomi.

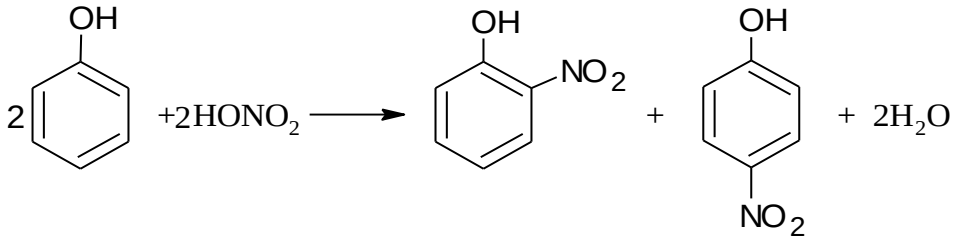
1. Monohalogenarea propanului (monoclorurarea, monobromurarea) fotochimică conduce la doi compuși monohalogenați, izomeri de poziție.

Monoclorurarea propanului:

$$2CH_3-CH_2-CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + 2HCl$$

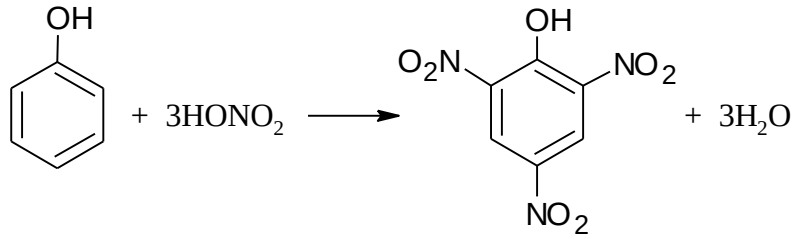
1-cloropropan (clorură de propil) 2-cloropropan (clorură de izopropil)

2. Nitrarea fenolului se face cu acid azotic diluat, deoarece grupa hidroxil, este substituent de ordinul I, mărește reactivitatea nucleului benzenic și orientează al doilea substituent în pozițiile orto și para.



fenol o-nitrofenol p-nitrofenol

Cu exces de acid azotic sau cu amestec sulfonitric la încălzire are loc trinitrarea.

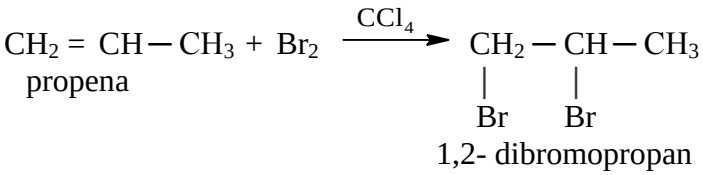


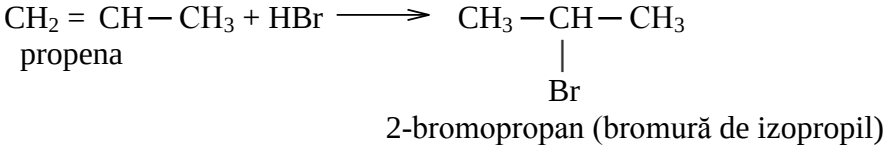
fenol 2,4,6-trinitrofenol (acid picric)

Trinitrofenolul este numit și acid picric, deoarece are aciditatea mai mare decât fenolul. Se prezintă sub formă de cristale galbene și se utilizează ca explozibil, la tratamentul arsurilor și în medicina veterinară.

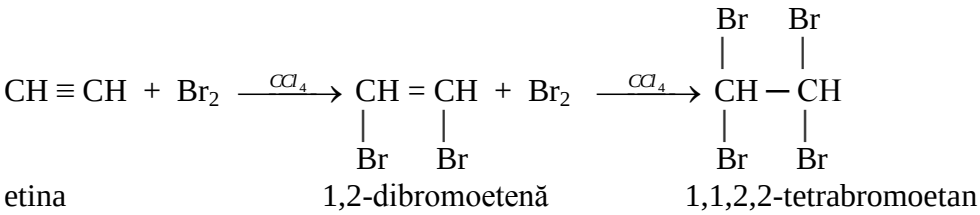
II. Reacții de adiție - procesul de rupere (scindare) a legăturilor π din legăturile multiple (duble, triple) între doi atomi și fixarea atomilor sau grupelor de atomi din reactant.

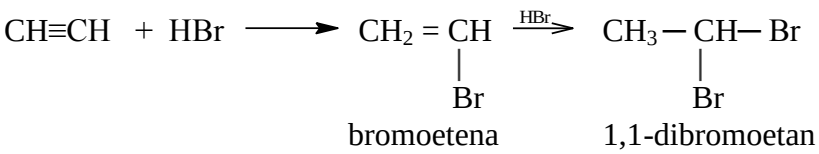
1. Bromurarea propenei





2. Bromurarea acetilenei

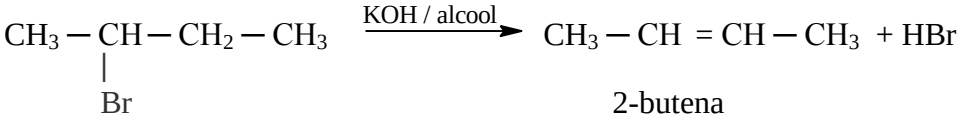




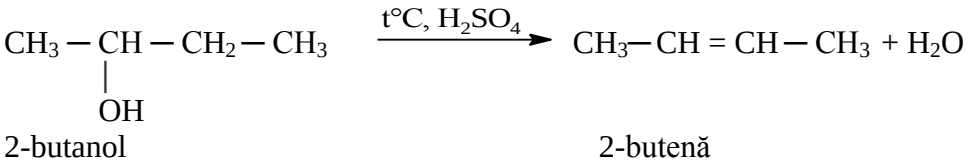
III. Reacții de eliminare – procesul de îndepărtare a unor atomi sau grupe de atomi dintr-o moleculă de compus organic.

1. Dehidrohalogenarea 2-bromobutanului, este eliminarea acidului bromhidric în prezența bazelor tari și etanol, rezultând alchena cea mai substituită, 2-butena.

Regula lui Zaițev: halogenul se elimină împreună cu hidrogenul legat de atomul de carbon vecin, cel mai sărac în hidrogen.



2. Deshidratarea 2-butanolului, este reacția de eliminare a apei, în prezență de acid sulfuric la cald. Eliminarea apei respectă *regula lui Zaițev*: se elimină grupa hidroxil și hidrogenul de la atomul de carbon cel mai substituit (cel mai sărac).



IV. Reacţii de transpoziţie – procesul prin care legături chimice, atomi sau grupe de atomi îşi schimbă poziţiile în cadrul aceleiaşi molecule.
Reacţia de izomerizare este reacţia prin care n-alcani se transformă în izoalcani şi invers, obţinându-se un amestec de hidrocarburi izomere. Este cunoscută sub denumirea de reacţia Neniţescu.
n-Pentanul formează prin izomerizare un amestec de neopentan, izopentan şi n-pentan.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3,\ 50 - 100°C} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

n-pentan — 2-metilbutan (izopentan)

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3,\ 50 - 100°C} C(CH_3)_4$$

n-pentan — neopentan

Aplicaţia practică a reacţiei de izomerizare este obţinerea benzinelor de calitate superioară, care conţin izoalcani (au *cifra octanică* ridicată).

Aplicaţii – fenoli

I. 1. Fenolul este folosit pentu obţinerea unor produşi cu utilitate practică: mase plastice, medicamente, coloranţi. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice de obţinere a compuşilor mono-, di- şi trinitroderivaţii notaţi (A), (B) şi (C) din fenol.

2. La nitrarea a 1316 kg fenol se obţine un amestec care conţine fenol nereacţionat, (A), (B) şi (C) în raport molar de 1:1:2:3. Calculaţi masa de compus (C) obţinută.

3. Calculaţi raportul molar fenol : acid azotic introduşi în proces, în condiţiile date.

Rezolvare:

$C_6H_6O + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5O\,NO_2 + H_2O$ (A)

$C_6H_6O + 2HONO_2 \longrightarrow C_6H_4O\,(NO_2)_2 + 2H_2O$ (B)

$C_6H_6O + 3HONO_2 \longrightarrow C_6H_3O(NO_2)_3 + 3H_2O$ (C)

$C_6H_6O \longrightarrow C_6H_6O$

2. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{1316}{94} = 14$ kmoli fenol introdus

Amestecul final conţine *7x* kmoli : *x* kmoli fenol nereacţionat, *x* kmoli mononitrofenol (A), *2x* kmoli dinitrofenol (B),*3x* kmoli trinitrofenol (C)
7x kmoli., *7x* = 14, *x* = 2, 3·2 = 6 kmoli trinitrofenol, m = 6·229 = 1374 kg trinitrofenol

3. *7x* kmoli fenol total,*14x* kmoli de HNO_3
Raportul molar fenol : acid azotic = *7x : 14x* =1 : 2

4. ALCANI

Conținuturi:

- ✓ Serie omoloagă, denumire, formule de structură
- ✓ Izomerie de catenă
- ✓ Proprietăţi fizice
- ✓ Proprietăţi chimice: clorurarea metanului, monohalogenarea propanului, izomerizarea butanului, cracarea şi dehidrogenarea butanului, arderea
- ✓ Benzine, cifra octanică, putere calorică

Serie omoloagă, denumire

Alcanii sunt hidrocarburi aciclice saturate ce conțin numai legături simple C─ C şi C─ H.

Formula generală C_nH_{2n+2}, unde n ≥ 1

n=1 CH_4 metan
n=2 C_2H_6 etan CH_3─ CH_3
n=3 C_3H_8 propan CH_3─CH_2─ CH_3
n=4 C_4H_{10} butan CH_3─$(CH_2)_2$─CH_3
n=5 C_5H_{12} pentan CH_3─$(CH_2)_3$─CH_3
n=6 C_6H_{14} hexan CH_3─$(CH_2)_4$─CH_3
n=7 C_7H_{16} heptan
n=8 C_8H_{18} octan
n=9 C_9H_{20} nonan
n=10 $C_{10}H_{22}$ decan
n=11 $C_{11}H_{24}$ undecan

Seria omoloagă a alcanilor cuprinde termeni care se diferențiază prin gruparea metilen (─CH_2─).

Exemplu: butanul este omologul inferior al pentanului și omologul superior al propanului.

Structura alcanilor

Alcanii au molecule spațiale. Valențele atomului de carbon sunt orientate în spațiu după vârfurile unui tetraedru regulat, adică realizează ***simetrie tetraedrică.*** Unghiul dintre legăturile simple este de 109º28´, iar lungimea legăturii C─ C este de 1,54 Å.

Legătura simplă permite rotirea atomilor de carbon în jurul acesteia.

Datorită simetriei tetraedrice, catenele alcanilor cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă au o structură în formă de zig-zag.

Radicali – sunt resturi de hidrocarburi rezultate prin îndepărtarea unuia sau mai multor atomi de hidrogen, dintr-o hidrocarbură.

După numărul atomilor de hidrogen îndepărtați, radicalii sunt: *monovalenți, divalenți, trivalenți.*

Denumirea radicalilor se obține prin înlocuirea sufixului *–an* din numele alcanilor cu *–il, -ilen (iliden), -in (ilidin)*

Formulă alcan	**Radicali monovalenți (*–il*)**	**Radicali divalenți *-ilen (-iliden)***
CH_4 metan	CH_3- metil	$-CH_2-$ metilen
CH_3-CH_3 etan	CH_3-CH_2- etil	$-CH_2-CH_2-$ etilen CH_3-CH- | etiliden
$CH_3-CH_2-CH_3$ propan	$CH_3-CH_2-CH_2-$ propil $CH_3-CH-CH_3$ | izopropil	4 radicali divalenți
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ n-butan C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ n-butil $CH_3-CH-CH_2-CH_3$ | secbutil	6 radicali divalenți
$CH_3-CH-CH_3$ | CH_3 izobutan C_4H_{10}	$CH_3-CH-CH_2-$ | CH_3 izobutil | CH_3-C-CH_3 | CH_3 terțbutil	3 radicali divalenți

Izomerie de catenă

Izomerie de catenă este determinată de *poziția diferită a atomilor de carbon în catenă (ramificarea catenei)* și apare de la $n \geq 4$. Izomerii alcanilor se numesc i***zoalcani***, iar alcanii cu catenă liniară se mai numesc ***normal alcani.***

Exemplu: C_4H_{10} – 2 izomeri

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ — n-butan

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ — 2-metilpropan (izobutan)

C_5H_{12} – 3 izomeri

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ — n-pentan

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ — 2-metilbutan (izopentan)

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ — 2,2-dimetilpropan (neopentan)

C_6H_{14} – 5 izomeri

n-hexan ; 2-metilpentan; 3-metilpentan; 2,2-dimetilbutan; 2,3-dimetilbutan

Proprietăţi fizice

Proprietățile fizice sunt determinate de tăria forțelor intermoleculare, care la rândul lor depind de structura chimică. Datorită diferenței mici de electronegativitate între atomii de carbon și hidrogen, alcanii conțin numai legături covalente nepolare, deci au *molecule nepolare*.

Intre *moleculele nepolare* ale alcanilor se exercită *interacții slabe de tip van der Waals* de dispersie. Tăria forțelor intermoleculare scade în ordinea: *legătura de hidrogen > forțe van der Waals dipol - dipol > forțe van der Waals de dispersie*

Starea de agregare

În condiții standard alcanii C_1-C_4 sunt *gazoși*, C_5-C_{17} sunt *lichizi*, iar de la C_{18} sunt *solizi*.

Puncte de topire și fierbere

Între *moleculele nepolare* ale alcanilor se stabilesc *interacții slabe numite forțe van der Waals*, de aceea, în general alcanii au temperaturi de fierbere și topire scăzute în comparație cu alte clase de substanțe organice.

Punctele de fierbere și topire cresc cu masa moleculară și scad cu ramificarea catenei.

Exemplu: Pf. n-pentan > izopentan > neopentan

+*36*ºC +28ºC + 9ºC

Pf. n-pentan > n-butan > propan> etan> metan

+*36*ºC - 0,5ºC -42ºC -89ºC -162ºC

Izoalcanii cu doi radicali la același atom de carbon sau cu ramificarea spre marginea catenei au punctele de fierbere cele mai mici.

Solubilitatea

Alcanii se dizolvă în solvenți nepolari (benzen, toluen, tetraclorură de carbon) deoarece au molecule nepolare, sunt miscibili cu acești solvenți. Alcanii nu se dizolvă în apă deoarece apa este solvent polar. Alcanii nu sunt miscibili cu apa, formează amestecuri eterogene.

Densitatea

Alcanii lichizi și solizi plutesc deasupra apei deoarece au *densitatea mai mică decât a apei.*

Miros

Alcanii gazoși nu au miros (sunt inodori), dar se adaugă substanțe urât mirositoare numite ***mercaptani*** pentru a depista scurgerile de gaz. Alcanii superiori au miros caracteristic.

Proprietăţi chimice

Alcanii se mai numesc *parafine,* deoarece denumirea, *parum affinis – lipsă de afinitate,* exprimă reactivitatea redusă în condiţii obişnuite.

Reacţiile chimice la care participă alcanii, pot fi grupate în funcţie de tipul de legătură care se scindează (desface), astfel:

- reacţii care au loc cu scindarea legăturii C─H: substituţia, oxidarea dehidrogenarea;
- reacţii care au loc cu scindarea legăturii C─C: cracarea, izomerizarea, arderea.

I. Reacţia de substituţie este caracteristică substanţelor cu legături simple.

Reacţia de halogenare

Alcanii reacţionează direct cu clorul şi bromul la lumină (fotochimic) sau prin încălzire la 300-500ºC. Fluorurarea şi iodurarea alcanilor au loc prin procedee indirecte.

1. Clorurarea fotochimică a metanului conduce la un amestec de compuşi cloruraţi.

$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$ monoclorurare

$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + 2HCl$ diclorurare

$CH_4 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + 3HCl$ triclorurare

$CH_4 + 4Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + 4HCl$ tetraclorurare

CH_3Cl, clorometan, clorură de metil – agent frigorific

CH_2Cl_2, diclorometan, clorură de metilen - solvent

$CHCl_3$, triclorometan, cloroform - anestezic

CCl_4, tetraclorometan, tetraclorură de carbon – solvent, stingere incendii

2. Monoclorurarea etanului

$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}CH_2{-}Cl + HCl$

cloroetan (clorura de etil) - anestezic

3. Monoclorurarea propanului conduce la doi compuşi monohalogenaţi izomeri de poziţie.

$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 + 2HCl$$

1-cloropropan (clorură de propil) 2-cloropropan (clorură de izopropil)

4. Monoclorurarea butanului

$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} +$$

1-clorobutan (clorură de butil)

$$CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 + 2HCl$$

2-clorobutan (clorură de sec-butil)

Asemănător se desfăşoară bromurarea fotochimică a alcanilor.

II. Reacția de izomerizare este reacția prin care n-alcani se transformă în izoalcani și invers, obținându-se un amestec de hidrocarburi izomere.
Este o reacție reversibilă.

Alcan $\rightleftharpoons$ *Izoalcan*

Reacțiile de izomerizare au loc în prezență de catalizator $AlCl_3$, la 50-100ºC.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3,\ 50\ -\ 100°C} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

n-butan izobutan

Aplicația practică a reacției de izomerizare este obținerea benzinelor de calitate superioară, care conțin izoalcani (au *cifra octanică* ridicată).

Cifra octanică reprezintă procentul de izooctan dintr-un amestec cu n-heptanul, care are aceeași rezistență la detonație ca benzina studiată.
Astfel, izooctanul, 2,2,4-trimetilpentanul este foarte rezistent la detonare, are C.O.= 100, iar n-heptanul, puternic detonant, are C.O. =0
Dacă C.O. este 100, benzina conține doar izooctan (2,2,4-trimetilpentan), iar dacă C.O. este 98, benzina conține 98% izooctan și 2% n-heptan.

III. Descompunerea termică a alcanilor se produce la temperaturi relativ mari.

- Dacă t < 650ºC se produce **cracarea** , se rup legături C─ C și se formează amestec de alcani și alchene cu număr mai mic de atomi de carbon.
- Dacă t > 650ºC se produc reacții de **dehidrogenare (piroliză),** se rup legături C─ H și se formează alchene cu același număr de atomi de carbon.

Descompunerea termică a butanului

- cracare

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{metan}}{CH_4} + \underset{\text{propena}}{CH_2=CH-CH_3}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{etan}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{etena}}{CH_2=CH_2}$$

-dehidrogenare

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{1- butena}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} + H_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{2-butena}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2$$

Moleculele alcanilor se descompun termic la temperaturi cu atât mai joase, cu cât dimensiunile lor sunt mai mari.

Metanul este stabil până la 900ºC, iar alcanii superiori se descompun la temperaturi mai joase, 400-600ºC.

IV. Reacția de ardere (combustie) are loc în prezența oxigenului sau aerului și conduce la dioxid de carbon, apă și căldură.

Reacțiile de ardere sunt *reacții exoterme*.

Ecuația generală a reacției de ardere a alcanilor este:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

$$C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O + Q$$

Cantitatea de căldură degajată explică utilizarea alcanilor drept combustibili (aragaz, automobil, avion).

Gazul petrolier lichefiat (GPL) este un amestec de *hidrocarburi gazoase*, livrate în butelii sub presiune, în stare lichefiată. Este folosit drept combustibil pentru încălzire și autovehicule.

Principalele componente ale amestecului sunt *propanul și butanul*, aflate în proporții relativ egale.

Căldura de ardere, Q reprezintă căldura degajată la arderea unui *mol de substanță* și se măsoară în kJ sau kcal.

Puterea calorică, q reprezintă cantitatea de căldură degajată la arderea unei mase de 1 kg de combustibil lichid sau solid, sau a unui volum de $1m^3$ de combustibil gazos.

$$q = \frac{Q}{m(kg)}$$, combustibil lichid, solid

$$q = \frac{Q}{V(m3)}$$, combustibil gazos

Utilizări:

- Majoritatea alcanilor sunt combustibili;
- În urma unor reacții chimice (chimizare) se obțin substanțe cu importanță practică: negru de fum, gaz de sinteză, alcool metilic, aldehidă formică, compuși clorurați, etc.
- Alcanii superiori în stare solidă, sub formă de vaselină, parafină, se folosesc ca substanțe auxiliare la fabricarea unor produse farmaceutice sau cosmetice.

Aplicații – alcani

I. a) Identificați alcanul care are densitatea vaporilor săi în raport cu oxigenul egală cu 2,6875.

b) Scrieți formulele izomerilor de catenă ai alcanului identificat.

c) Atribuiți valorile temperaturilor de fierbere corespunzătoare fiecărui izomer: +49,7ºC, +58ºC, +63,3ºC, +60,3ºC, +68,8ºC.

Rezolvare:

a) $d_{O2} = \frac{\mu}{\mu_{O_2}}$ $\quad d_{O2} = 2,6875 \quad \Rightarrow \mu = 2,6875 \cdot 32 = 86$ g/mol

$\mu C_nH_{2n+2} = 14n + 2$, $14n + 2 = 86 \Rightarrow n = 6$, C_6H_{14}

b) 5 izomeri

c) n-hexan>3-metilpentan>2-metilpentan>2,3-dimetilbutan>2,2-dimetilbutan

+68,8ºC +63,3ºC +60,3ºC +58ºC +49,7ºC

II. a) Prin clorurarea fotochimică a metanului se obţine un amestec de reacţie care conţine CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ şi CH_4 nereacţionat în raport molar 3:2:1:1. Calculaţi raportul molar CH_4:Cl_2 la începutul reacţiei.

b) Știind că, tot HCl obţinut în procesul chimic se dizolvă în apă formând o soluţie 2M, calculaţi volumul soluţiei de HCl obţinut din 14 moli CH_4.

Rezolvare:

a)
$$\overset{a}{\underset{1}{CH_4}} + \overset{x1}{\underset{1}{Cl_2}} \xrightarrow{h\nu} \overset{3x}{\underset{1}{CH_3Cl}} + \overset{a1}{\underset{1}{HCl}}$$

$$\overset{b}{\underset{1}{CH_4}} + \overset{x2}{\underset{2}{2Cl_2}} \xrightarrow{h\nu} \overset{2x}{\underset{1}{CH_2Cl_2}} + \overset{a2}{\underset{2}{2HCl}}$$

$$\overset{c}{\underset{1}{CH_4}} + \overset{x3}{\underset{3}{3Cl_2}} \xrightarrow{h\nu} \overset{x}{\underset{1}{CHCl_3}} + \overset{a3}{\underset{3}{3HCl}}$$

$$\overset{d}{\underset{1}{CH_4}} \xrightarrow{h\nu} \overset{x}{\underset{1}{CH_4}}$$

- se înmulțește raportul molar cu *x*, $\Rightarrow$ 3*x* moli CH_3Cl, 2*x* moli CH_2Cl_2, *x* moli $CHCl_3$, *x* moli CH_4 nereacționat;
- se calculează numărul de moli de metan și de clor;

a =3*x* moli CH_4, b = 2*x* moli CH_4

c = *x* moli CH_4, d = *x* moli CH_4 $\Rightarrow$ 7*x* moli CH_4

x1=3*x* moli Cl_2

x2 =4*x* moli Cl_2

x3 =3*x* moli Cl_2 $\Rightarrow$ 10*x* moli Cl_2

raport molar $\frac{CH_4}{Cl_2} = \frac{7x}{10x} = \frac{7}{10}$

b) –se calculează x, știind că $7x = 14 \Rightarrow x = 2$

- se calculează numărul de moli de HCl din reacții

a1=3x, a2= 4x, a3= 3x $\Rightarrow$ 10x moli HCl $\Rightarrow$ 20 moli HCl

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $V_S = \frac{20}{2}$ = 10L soluție HCl

III. Calculaţi volumul de aer (c.n.) cu 20% O_2 (în procente volumetrice) necesar arderii unui amestec de propan şi butan cu masa de 262 g, ştiind că raportul molar propan : butan este 2:3.

Rezolvare:

- se calculează masa de propan și butan din amestec;

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = 262 \\ \frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{2}{3} \end{cases}$$

$\upsilon_1 = \frac{m_1}{\mu_1}$, $m_1 = \upsilon_1 . \mu_1$ și $m_2 = \upsilon_2 . \mu_2$

$\mu_1 = \mu\, C_3H_8 = 44$ g/mol

$\mu_2 = \mu\, C_4H_{10} = 58$ g/mol

$$\begin{cases} \upsilon_1 . 44 + \upsilon_2 . 58 = 262 \\ 2\upsilon_1 = 3\upsilon_2 \end{cases}$$

$\Rightarrow \upsilon_1 = 2$ moli propan $\upsilon_2 = 3$ moli butan

- se scriu ecuațiile reacțiilor de ardere;

$$\underset{1\ mol}{\overset{2\ moli}{C_3H_8}} + \underset{5\ moli}{\overset{x\ moli}{5O_2}} \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

$$\underset{1mol}{\overset{3\ moli}{C_4H_{10}}} + \underset{13/2\ moli}{\overset{y\ moli}{\frac{13}{2}O_2}} \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

- se calculează volumul de oxigen;

x=10moli O_2 , y = 19,5 moli O_2 $\Rightarrow$ 29,5 moli O_2, V_{O_2} = 29,5·22,4 = 660,8 L

- se calculează volumul de aer, Vaer = 5 · V_{O_2} = 5· 660,8 = 3304 L

IV. O butelie de aragaz conţine 200 L de amestec propan şi butan (c.n). Cunoscând că, amestecul de alcani este echimolecular, calculaţi:

a) volumul de oxigen, c.n, necesar arderii amestecului;

b) volumul de CO_2, c.n, rezultat prin arderea amestecului

Rezolvare:

- se determină volumul fiecărui alcan, astfel:

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 200 \\ \upsilon_1 = \upsilon_2 \end{cases}$$

Amestecul echimolecular (echimolar) conține număr egal de moli ($\upsilon_1 = \upsilon_2$) *dar și volum egale.*

$$\upsilon_1 = \frac{V1}{22,4}$$

$$\upsilon_2 = \frac{V2}{22,4} \quad \Rightarrow \quad V_1 = V_2 \quad \Rightarrow \quad V_1 = 100 \text{ L propan} \quad V_2 = 100 \text{ L butan}$$

- se scriu ecuațiile reacțiilor de ardere și se calculează volumul de O_2 și CO_2;

$$\underset{22,4}{\overset{100L}{C_3H_8}} + \underset{5\cdot 22,4}{\overset{x\,L}{5O_2}} \longrightarrow \underset{3\cdot 22,4}{\overset{a\,L}{3CO_2}} + 4H_2O$$

$$\underset{22,4}{\overset{100\,L}{C_4H_{10}}} + \underset{13/2\cdot 22,4}{\overset{y\,L}{\frac{13}{2}O_2}} \longrightarrow \underset{4\cdot 22,4}{\overset{b\,L}{4CO_2}} + 5H_2O$$

x= 650 L O_2 a= 300 L

y= 500 L O_2 b= 400 L

V_{O_2} = 1150 L V_{CO_2} = 700 L

V. Un amestec de etan şi propan cu volumul de 30 L (c.n) se supune arderii şi se obţin 80 L (c.n) CO_2. Calculaţi:

a) compoziţia procentuală de volum a amestecului de hidrocarburi;

b) compoziţia procentuală molară a amestecului de hidrocarburi;

c) compoziţia procentuală de masă a amestecului de hidrocarburi;

Rezolvare:

a) $$\underset{22,4}{\overset{x\,L}{C_2H_6}} + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow \underset{2\cdot 22,4}{\overset{a\,L}{2CO_2}} + 3H_2O + Q$$

$$\underset{22,4}{\overset{y\,L}{C_3H_8}} + 5O_2 \longrightarrow \underset{3\cdot 22,4\,L}{\overset{b\,L}{3CO_2}} + 4H_2O + Q$$

- notăm *x* L etan, *y* L propan , *a* L CO_2 din etan, *b* L CO_2 din propan

$$\begin{cases} x + y = 30 \\ a + b = 80 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 30 \\ 2x + 3y = 80 \end{cases} \Rightarrow x = 10 \text{ L}, y = 20 \text{ L}$$

30 L amestec .....10 L etan.....20 L propan
100 L amestec.....p_1 ..... p_2
p_1 = 33,33 % etan p_2 = 66,6 % propan

b) *Procentele de volum sunt egale cu procentele molare, pentru amestecuri de gaze (deoarece au același volum molar în c.n.).*

c) - se calculează masa fiecărui alcan din amestec;

$$\upsilon = \frac{m}{\mu}; \upsilon = \frac{V}{22,4}$$

$$m = \frac{V\mu}{22,4}, \quad m = \frac{10 \cdot 30}{22,4} = 13,4 \text{ g etan}, \quad m = \frac{20 \cdot 44}{22,4} = 39,3 \text{ g propan}$$

- se determină masa amestecului și compoziția procentuală de masă;
m_{am} = 13,4 + 39,3 = 52,7 g
52,7 g amestec.....13,4 g etan.....39,3 g propan
100 g amestec.....p_1..... ..... p_2
p_1 = 25,4% etan p_2 = 74,6% propan

VI. Un amestec de gaze rezultat în urma descompunerii termice a butanului conţine 5% etenă, 15% propenă şi 20% butene (în procente volumetrice), restul hidrogen, metan, etan în cantităţi stoechiometrice şi butan netransformat. Calculaţi volumul de butan introdus în proces, dacă în amestecul gazos final se găsesc 200 m^3 etenă (c.n).

Rezolvare:
- se scriu ecuațiile reacțiilor care au loc la descompunerea termică;

$$\underset{22,4}{\overset{a}{C_4H_{10}}} \longrightarrow \underset{22,4}{\overset{15x}{CH_4}} + \underset{22,4}{\overset{15x}{C_3H_6}}$$

$$\underset{22,4}{\overset{b}{C_4H_{10}}} \longrightarrow \underset{22,4}{\overset{5x}{C_2H_6}} + \underset{22,4}{\overset{5x}{C_2H_4}}$$

$$\underset{22,4}{\overset{c}{C_4H_{10}}} \longrightarrow \underset{22,4}{\overset{20x}{C_4H_8}} + \underset{22,4}{\overset{20x}{H_2}}$$

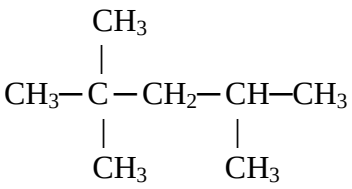
$$\underset{22,4}{\overset{d}{C_4H_{10}}} \longrightarrow \underset{22,4}{\overset{20x}{C_4H_{10}}}$$

- considerăm 100x m^3 amestec gazos rezultat $\begin{cases} 15x\ m^3\ C_3H_6;\ 15\ m^3\ CH_4 \\ 5x\ m^3\ C_2H_4;\ 5\ m^3\ C_2H_6 \\ 20x\ m^3\ C_4H_8;\ 20\ m^3\ H_2 \\ 20x\ m^3\ C_4H_{10}\ \text{netransformat} \end{cases}$

- se calculează volumul de butan introdus în proces;
a = 15x m^3 C_4H_{10}
b = 5x m^3 C_4H_{10}
c = 20x m^3 C_4H_{10}
d = 20x m^3 C_4H_{10} $\Rightarrow$ 60x m^3 C_4H_{10} introdus în proces pentru a obține amestecul de mai sus
5x=200 m^3 C_2H_4, x=40 m^3
60·40 = 2400 m^3 C_4H_{10} introdus în proces

VII. Calculaţi volumul de aer (măsurat în condiţii normale) care conţine 20% O_2 (procente de volum) stoechiometric necesar pentru arderea a 6,84 L benzină, considerând că benzina ar fi formată integral din izooctan (2,2,4-trimetilpentan). (ρ izooctan = 0,7 g/cm^3).

Rezolvare:
- se scrie ecuația reacției de ardere pentru izooctan;



$$\overset{42\ \text{moli}}{\underset{1}{C_8H_{18}}} + \overset{x\ \text{moli}}{\underset{25/2}{\frac{25}{2}\ O_2}} \longrightarrow 8\ CO_2 + 9\ H_2O + Q$$

- se determină cantitatea de izooctan;

$\rho = \frac{m}{V}$, m = 6840 cm^3 · 0,7 g/cm^3 = 4788 g izooctan

$\mu\ C_8H_{18}$ = 114 g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{4788}{114}$ = 42 moli izooctan

- se calculează volumul de oxigen necesar arderii izooctanului, respectiv volumul de aer;
x = 525 moli O_2 $\Rightarrow$ V_{O_2} = 11760 L
Vaer = 5 · V_{O_2} = 58800 L

VIII. a) Identificați alcanul gazos știind că 100 L alcan (c.n) se arde cu 2500 L aer (c.n) ce conține 20% O_2, procente volumetrice.

b) scrieți formulele și denumirile radicalilor monovalenți ai alcanului identificat;

c) scrieți formulele și denumirile compușilor monohalogenați rezultați prin monoclorurarea alcanului identificat.

Rezolvare:

a) - se scrie ecuația reacției generale de ardere a alcanilor;

$$\overset{100\ L}{\underset{22,4}{C_nH_{2n+2}}} + \overset{500\ L}{\underset{\frac{3n+1}{2}\ 22,4}{\frac{3n+1}{2}O_2}} \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

- se calculează volumul de oxigen necesar, V_{O_2} = 2500 : 5 = 500 L
- se calculează pe reacție *n*

$100 \cdot \frac{3n+1}{2}\ 22,4 = 500 \cdot 22,4$, $n = 3$, C_3H_8.

b) propil, izopropil

c) 1-cloropropan și 2-cloropropan

IX. Pentru alcanii: n-pentan, izopentan, neopentan, izohexan, precizați:

a) numărul radicalilor monovalenți:

b) numărul compușilor monoclorurați pe care îi formează.

Rezolvare:

$\overset{\bullet}{C}H_3-\overset{\bullet}{C}H_2-\overset{\bullet}{C}H-CH_2-CH_3$, 3 radicali monovalenți, 3 comp. monoclorurați

$\overset{\bullet}{C}H_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\bullet}{C}H}-\overset{\bullet}{C}H_2-\overset{\bullet}{C}H_3$, 4 radicali monovalenți, 4 comp. monoclorurați

$\overset{\bullet}{C}H_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$, 1 radical monovalent, 1 comp. monoclorurat

$\overset{\bullet}{C}H_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\bullet}{C}H}-\overset{\bullet}{C}H_2-\overset{\bullet}{C}H_2-\overset{\bullet}{C}H_3$, 5 radicali monovalenți, 5 comp. monoclorurați

Numărul compușilor monoclorurați este egal cu numărul radicalilor monovalenți. Valențele libere sunt completate cu atomi de clor.

5. ALCHENE

Conținuturi:

- ✓ Serie omoloagă, denumire, formule de structură
- ✓ Izomerie de catenă şi de poziţie
- ✓ Proprietăţi fizice
- ✓ Proprietăţi chimice: adiţia H_2, X_2, HX, H_2O
- ✓ Regula lui Markovnicov
- ✓ Polimerizarea

Serie omoloagă, denumire

Alchenele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate ce conțin o legătură dublă între doi atomi de carbon C = C.

Toate alchenele au aceeași formulă procentuală: 85.71% C și 14, 28% H.

Formula generală C_nH_{2n}, unde $n \geq 2$

Terminația **–an** din numele alcanului corespunzător se înlocuiește cu terminația **–ena.**

n=2 C_2H_4 etena $CH_2 = CH_2$

n=3 C_3H_6 propena $CH_2 = CH - CH_3$

n=4 C_4H_8 butena

n=5 C_5H_{10} pentena

n=6 C_6H_{12} hexena

n=7 C_7H_{14} heptena

n=8 C_8H_{16} octena

n=9 C_9H_{18} nonena

n=10 $C_{10}H_{20}$ decena

n=11 $C_{11}H_{22}$ undecena

Seria omoloagă a alchenelor cuprinde termeni care se diferențiază prin gruparea metilen.

Exemplu: propena este omologul inferior al butenei și omologul superior al etenei.

Structura alchenelor

Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π. Atomul de carbon implicat într-o legătură dublă formează trei legături σ coplanare cu unghiuri de 120° între ele.

Planul legăturii π este perpendicular pe planul legăturii σ, ceea ce produce împiedicarea rotației libere a atomilor de carbon în jurul legăturii duble și apariția izomerilor geometrici.

Lungimea legăturii duble între atomii de carbon este 1,33 Å.

Legătura π este mai slabă decât legătura σ, ceea ce explică reactivitatea mare a alchenelor.

Izomeria alchenelor

a) Izomerie de catenă este determinată de *poziția diferită a atomilor de carbon în catenă* (*ramificarea catenei)* și apare de la n ≥ 4.

Exemplu: $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ 1-butena

$CH_2 = C(CH_3) - CH_3$ 2-metil-propena (izobutena)

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentena

$CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$ 2-metil-1-butena

$CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_3$ 3-metil-1-butena

b) Izomeria de poziție este determinată de *poziția legăturii duble în catenă* și apare de la n ≥ 4.

Exemplu: ***C_4H_8*** are ***2 izomeri de poziție***

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ 1-butena

$CH_3 - CH = CH - CH_3$ 2-butena

C_5H_{10} are ***2 izomeri de poziție*** $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentena

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ 2-pentena

C_6H_{12} are ***3 izomeri de poziție*** : 1-hexena, 2-hexena, 3-hexena.

Proprietăți fizice

Moleculele alchenelor sunt nepolare sau slab polare și între ele se exercită interacțiuni slabe de tip van der Waals.

Starea de agregare

În condiții standard alchenele C_2-C_4 sunt *gazoase*, C_5-C_{17} sunt *lichide*, iar de la C_{18} sunt *solide*.

Puncte de topire și fierbere

Sunt ușor mai coborâte decât ale alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Punctele de fierbere și topire cresc cu masa moleculară și scad cu ramificarea catenei. În general, izomerii cis au puncte de fierbere mai ridicate decât izomerii trans, dar puncte de topire mai scăzute decât trans.

P.t.	cis < trans	datorită simetriei moleculare
P.f.	cis > trans	datorită momentului de dipol ≠ 0

Solubilitatea

Alchenele *se dizolvă în solvenți nepolari (benzen, toluen,cloroform, tetraclorură de carbon*) deoarece au molecule nepolare.

Alchenele *nu se dizolvă în apă* deoarece apa este solvent polar.

Proprietăţi chimice

I.Reacţia de adiţie, este caracteristică alchenelor (hidrocarburilor nesaturate).

1. Adiţia hidrogenului (hidrogenarea) în prezenţa catalizatorilor, metale fin divizate Ni, Pt, Pd, la temperatură 80-180ºC, presiune 200 atm, conduce la *alcani.*

$$\underset{\text{propena}}{CH_2 = CH - CH_3} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{propan}}{CH_3 - CH_2 - CH_3}$$

Ecuaţia generală a reacţiei $C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$

2. Adiţia halogenilor, X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2) în prezenţa unui solvent inert CCl_4, conduce la *compuşi dihalogenaţi vicinali.*

$$\underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2} + Cl_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{Cl \quad Cl}{CH_2 - CH_2} \quad \text{1,2-dicloroetan}$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br \quad Br}{CH_2 - CH - CH_3} \quad \text{1,2- dibromopropan}$$

Ecuaţia generală a reacţiei $C_nH_{2n} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n}X_2$

- Adiţia de brom se foloseşte pentru recunoaşterea (identificarea) alchenelor şi pentru determinarea lor cantitativă;
- Alchenele decolorează apa de brom.

3. Adiţia hidracizilor HX (HCl, HBr, HI) conduce la *derivaţi monohalogenaţi saturaţi*.

a) la alchene simetrice adiţia este neorientată

$$\underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2} + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Cl \quad \text{cloroetan (clorură de etil)}$$

$$\underset{\text{2-butena}}{CH_3 - CH = CH - CH_3} + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{Cl}{CH} - CH_3 \quad \text{2-clorobutan}$$

b) la alchene nesimetrice adiţia este orientată conform regulii lui Markovnikov: *atomul de hidrogen din molecula hidracidului se fixează la atomul de carbon din legătura dublă, care are cel mai mare număr de atomi de hidrogen (mai bogat), iar halogenul la atomul de carbon din legătura dublă cu număr mai mic de atomi de hidrogen (mai sărac).*

$$\underset{\text{propena}}{CH_2 = CH - CH_3} + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{Br}{CH} - CH_3$$

2-bromopropan (bromură de izopropil)

Ecuația generală a reacției $C_nH_{2n} + HX \longrightarrow C_nH_{2n+1}X$

4. Adiția apei în prezența acidului sulfuric concentrat, conduce la *alcooli*.

$$\underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2} + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{etanol (alcool etilic)}}{CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}}$$

$$\underset{\text{1-butena}}{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3} + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{2-butanol}}{CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3}$$

Ecuația generală a reacției $C_nH_{2n} + HOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH$ sau $C_nH_{2n+2}O$

II. Reacția de polimerizare, este o reacție de poliadiție care are loc cu ruperea legăturii π din fiecare moleculă de alchenă (monomer) și formarea unei legături noi, σ, carbon-carbon în polimer.

$$\underset{\text{etena}}{n\,CH_2 = CH_2} \longrightarrow \underset{\text{polietena}}{\left[CH_2 - CH_2\right]_n}$$

etena *monomer* — polietena *polimer*

izolarea cablurilor electrice, ambalaje produse alimentare și farmaceutice

$$\underset{\text{propena}}{nCH_2 = CH - CH_3} \longrightarrow \underset{\text{polipropena}}{\left[CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\right]_n}$$

folii, cutii, flacoane, seringi

$$\underset{\text{stiren}}{nCH_2 = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{polistiren}}{\left[CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\right]_n}$$

polistirenul expandat izolator termic, fonic, mecanic

n – grad de polimerizare, arată numărul de molecule de monomer care formează polimerul;

$$n = \frac{\mu polimer}{\mu monomer}$$

Aplicații – alchene

I.1.Scrieţi formula de structură a alchenei 3-metil-1-pentenă.

2. Scrieţi câte o formulă a unui un izomer de catenă şi de poziţie pentru alchena de mai sus.

3. Scrieţi ecuația reacţiei de transformare a alchenei de mai sus în alcanul corespunzător. Denumiţi alcanul.

4. Calculaţi masa de produs de reacţie care se formează stoechiometric în urma reacţiei a 16,8 g alchenă cu Br_2.

Rezolvare:

1. $CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$

2. $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ izomer de catenă

1-hexena

$CH_3 - CH = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$ izomer de poziție

3-metil-2-pentena

3. $CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$

3-metilpentan

4. $C_6H_{12} + Br_2 \longrightarrow C_6H_{12}Br_2$

$\mu C_6H_{12} = 84$ g/mol

$C_6H_{12}Br_2 = 244$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{16,8}{84} = 0,2$ moli alchena $\Rightarrow$ 0,2 moli produs,

$m = 0,2 \cdot 244 = 48,8$ g produs

II.1. Alchena (A) adiţionează brom formând un produs (B) cu un conţinut masic de 22,2(2) % carbon. Determinaţi alchena (A) şi scrieţi o formulă de structură a acesteia, dacă are în structura sa un atom de carbon primar.

2. Scrieţi reacţia de obţinere a produsului bromurat (B).

3. Scrieţi reacţiile alchenei (A) cu: **a)** HCl / CCl_4 **b)** H_2O / H_2SO_4

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care 1-butena se transformă în 2-butena.

Rezolvare:

1. $C_nH_{2n} + Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Br_2$, $\mu C_nH_{2n}Br_2 = 14n + 160$ g/mol

14n + 160 g produs.....12n g C

100 g produs..... 22,2(2) g C, n = 4, C_4H_8, $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

2. $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_2(Br) - CH(Br) - CH_2 - CH_3$

1,2-dibromobutan

3. $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH(Cl) - CH_2 - CH_3$

2-clorobutan

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$

2-butanol

4. – adiția HBr, HCl, HOH, urmată de eliminarea acestora;

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH(Br) - CH_2 - CH_3$

1-butena

2-bromobutan (bromură de sec-butil))

$CH_3 - CH(Br) - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{KOH\ /\ alcool} CH_3 - CH = CH - CH_3 + HBr$

2-butena

III. O probă de 14 g alchenă, A, reacţionează stoechiometric cu 1000 mL soluţie de brom în tetraclorură de carbon, cu concentraţie molară 0,25 M. Stabiliţi formula moleculară și formula structurală a alchenei A, care conţine doi atomi de carbon primari în moleculă și un atom de carbon cuaternar.

Rezolvare:

$C_nH_{2n} + Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Br_2$

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 1 \cdot 0{,}25 = 0{,}25$ moli Br_2

$\frac{14}{14n} = \frac{0{,}25}{1} \Rightarrow n = 4,\ C_4H_8$

$CH_2 = C(CH_3) - CH_3$

IV.1. O alchenă A se transformă prin reacţia cu H_2O/ H_2SO_4 într-un produs lichid B. Scrieţi formulele de structură şi denumiţi substanţele A şi B, ştiind că pentru substanţa B raportul maselor C : H = 9 : 2.

2. Calculaţi masa de soluţie apoasă a substanţei B, cu concentraţia procentuală 60%, care se obţine din 4,2 kg de A, dacă randamentul este de 80%.

3. Precizaţi o reacţie prin care să identificaţi propena dintr-un amestec de propenă şi propan.

Rezolvare:

1. $C_nH_{2n} + HOH \longrightarrow C_nH_{2n+2}O$

- se calculează raportul maselor $\frac{mC}{mH} = \frac{12n}{2n+2} = \frac{9}{2} \Rightarrow n = 3,\ C_3H_6$

$$CH_2 = CH - CH_3 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 \qquad \text{2-propanol}$$

2. $\mu\, C_3H_6 = 42$ g/mol = 42 kg/kmol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{4,2}{42} = 0,1$ kmoli propenă $\Rightarrow$ 0,1 kmoli 2-propanol

$\mu C_3H_8O = 60$ g/mol = 60 kg/kmol

$m = 0,1 \cdot 60 = 6$ kg 2-propanol (Ct)

$\eta = \frac{Cp}{Ct}\ 100$, Cp = 6 · 60/100 = 3,6 kg

$C\% = \frac{md}{ms}\ 100$, $ms = 3,6 \cdot 100/60 = 6$ kg 2-propanol

3. Adiția bromului. Alchenele decolorează apa de brom.

$$CH_2 = CH - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$$

V. Un amestec de pentan şi 2-pentenă cu masa de 14,2 g decolorează un volum de 100 mL soluţie Br_2/CCl_4 de concentraţie 1*M*.

a. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc.

b. Calculaţi compoziţia procentuală molară a amestecului de hidrocarburi.

Rezolvare:

a. Pentanul nu reacționează cu soluție de Br_2/CCl_4

$$\underset{\text{2-pentena}}{CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$$

b. $C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 0,1 \cdot 1 = 0,1$ moli $Br_2 \Rightarrow$ 0,1 moli 2-pentena

μ C_5H_{10} = 70 g/mol, $\upsilon = \frac{m}{\mu}$, $m = 0,1 \cdot 70 = 7$g 2-pentena

14,2 – 7 = 7,2 g pentan, $\upsilon = \frac{7,2}{72} = 0,1$ moli pentan

$\upsilon_{amestec} = 0,1 + 0,1 = 0,2$ moli

0,2 amestec.....0,1moli 2-pentena.....0,1 pentan

100 moli.....p_1.....p_2

$p_1 = p_2 = 50\%$

VI.1. Un amestec gazos de metan şi etenă cu volumul de 112 cm^3 (măsurat în condiţii normale) este trecut printr-un vas cu brom. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice de bromurare.

2. Calculaţi compoziţia procentuală molară a amestecului de hidrocarburi ştiind că masa vasului a crescut cu 84 mg.

3. Calculaţi masa de produs dibromurat care se obţine.

Rezolvare:

1. Metanul nu reacționează cu soluție de Br_2.

$$\underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

2. Vamestec = 112 cm^3 = 0,112 L

creștere masă vas = masa alchenă (etena)

$m_{etenă}$ = 84 mg = 0,084 g etenă

μ C_2H_4 = 28 g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{0,084}{28} = 0,003$ moli etenă

$\upsilon_2 = \frac{V}{22,4} \Rightarrow V = 0,003 \cdot 22,4 = 0,0672$ L etenă

0,112 – 0,0672 = 0,0448 L metan

% volum = % molare

0,112 L amestec.....0,0448 L metan.....0,0672 L etenă

100 L amestec.....p_1.....p_2

p_1 = 40% metan p_2 = 60% etenă

3. $\mu C_2H_4Br_2$ = 188 g/mol

$\frac{0,02}{1} = \frac{x}{188} \Rightarrow x = 3,76$ g 1,2 – dibromoetan

VII. Un amestec echimolecular de butan şi butenă cu volumul de 89,6 L (c. n.) este trecut printr-un vas de reacţie care conţine o soluţie de Br_2 . Calculaţi cu cât creşte masa vasului de reacţie după trecerea amestecului de hidrocarburi.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. Butanul nu reacționează cu soluție de Br_2.

$$\underset{\text{propena}}{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_2(Br) - CH(Br) - CH_2 - CH_3$$

$$\begin{cases} V1 + V2 = 89{,}6 \\ \upsilon_1 = \upsilon_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} V1 + V2 = 89{,}6 \\ \dfrac{V1}{22{,}4} = \dfrac{V2}{22{,}4} \end{cases} \Rightarrow V1 = V2 = 44{,}8 \text{ L}$$

$\upsilon_1 = \upsilon_2 = 2$ moli, $\mu C_4H_8 = 56$ g/mol

$\upsilon = \dfrac{m}{\mu}$, $m = 2 \cdot 56 = 112$ g butena

creştere masă vas = masa alchenă (butena) = 112 g

VIII. Polimerizarea etenei poate fi realizată la presiuni joase, cât și la presiune atmosferică, pe baza unui procedeu pus la punct la noi în țară de C.D. Nenițescu.

1. Scrieţi reacţia de polimerizare a etenei

2. Calculaţi volumul de etenă de puritate 90%, măsurat în condiţii normale, necesar pentru a obţine 4 t de polimer cu randament total de 80%.

3. Calculaţi gradul de polimerizare, dacă masa molară a polietenei este 28000g/mol.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. $n\, CH_2 = CH_2 \longrightarrow -\left[CH_2 - CH_2\right]_n-$

2. C_p (cantitatea practică) = 4 t = 4000 kg polietenă

$\eta = \dfrac{C_p}{C_t} \cdot 100$, $C_t = 4000 \cdot 100/80 = 5000$ kg polietenă

$\dfrac{x}{n22{,}4} = \dfrac{5000}{28n}$, x = 4000 m^3 etenă pură

$p = \dfrac{Vpur}{Vimpur} \cdot 100$, Vimpur = 4000 · 100/90 = 4444,4(4) m^3 etenă

3. $n = \dfrac{\mu polimer}{\mu monomer}$, $n = \dfrac{28000}{28} = 1000$

$\mu C_2H_4 = 28$ g/mol (monomer)

6. ALCHINE

Conținuturi:

- ✓ Serie omoloagă, denumire, formule de structură, structura acetilenei
- ✓ Izomerie de catenă şi de poziţie
- ✓ Obținerea acetilenei din carbid
- ✓ Proprietăţi fizice
- ✓ Proprietăţi chimice: adiţia H_2, X_2, HX, H_2O
- ✓ Arderea acetilenei
- ✓ Polimerizarea clorurii de vinil, acrilonitrilului, acetatului de vinil
- ✓ Importanța practică a acetilenei

Serie omoloagă, denumire

Alchinele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate ce conțin o legătură triplă între doi atomi de carbon $C \equiv C$.

Formula generală C_nH_{2n-2}, unde $n \geq 2$

Seria omoloagă a alchinelor

n=2 C_2H_2 etina $CH \equiv CH$

n=3 C_3H_4 propina $CH \equiv C - CH_3$

n=4 C_4H_6 butina

n=5 C_5H_8 pentina

n=6 C_6H_{10} hexina

n=7 C_7H_{12} heptina

n=8 C_8H_{14} octina

n=9 C_9H_{16} nonina

n=10 $C_{10}H_{18}$ decina

Structura alchinelor

Legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π.

Atomul de carbon implicat într-o legătură triplă formează două legături σ coplanare cu unghiuri de 180° între ele. Planurile celor două legăturii π sunt perpendiculare între ele dar și pe planul legăturii σ. Acest lucru produce *împiedicarea rotației libere a atomilor de carbon în jurul legăturii duble.*

Lungimea legăturii triple între atomii de carbon este 1,20 Å.

Existența celor două legături π face ca legătura triplă din acetilenă și alchinele marginale să fie polară*: hidrogenul este polul parțial pozitiv iar carbonul polul parțial negativ.*

$\delta+ \quad \delta- \quad \delta- \quad \delta+$

$H - C \equiv C - H$

Consecințe:

- *caracter slab acid al acetilenei și alchinelor cu legătură triplă marginală;*
- *solubilitate parțială în apă a acetilenei și alchinelor inferioare.*

Izomeria alchinelor

a) Izomerie de catenă este determinată de poziția diferită a atomilor de carbon în catenă (*ramificarea catenei* ***)*** și apare de la n $\geq$ 5.

Exemplu: $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentina

$CH \equiv C - CH(CH_3) - CH_3$ 3-metil- 1- butina

b) Izomeria de poziție este determinată de *poziția legăturii duble* în catenă și apare de la n $\geq$ 4**.**

Exemplu: ***C_4H_6*** are ***2 izomeri de poziție*** $CH \equiv C - CH_2 - CH_3$ 1-butina

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ 2-butina

C_5H_8 are ***2 izomeri de poziție*** $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentina

$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ 2-pentina

C_6H_{10} are ***3 izomeri de poziție*** : 1-hexina, 2-hexina, 3-hexina.

Obținerea acetilenei din carbid

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

Hidroliza carbidului este o reacție puternic exotermă.

Proprietăţi fizice

Starea de agregare

Primii trei termeni: acetilena, propina, 1-butina sunt *gaze,* următorii termeni sunt *lichizi,* iar termenii superiori sunt *solizi.*

Puncte de topire și fierbere

Sunt ușor mai ridicate decât ale alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon.

Punctele de fierbere ale alchinelor cresc cu masa moleculară și scad cu ramificarea catenei.

Solubilitatea

Acetilena este *parțial solubilă* în apă deoarece între moleculele polare ale acetilenei și moleculele polare ale apei se stabilesc legături de hidrogen.

Acetilena se dizolvă și în *solvenți organici* (acetona): un volum de acetonă dizolvă 300 volume de acetilenă la presiunea de 12 atm. Acetilena nu poate fi transportată în stare lichefiată, în tuburi sub presiune, deoarece în aceste condiții explodează. Pentru transportarea ei se folosesc tuburi de oțel umplute cu o masă poroasă îmbibată cu acetonă, în care acetilena este foarte solubilă.

Solubilitatea acetilenei (a gazelor în general) *crește cu creșterea presiunii.*

Proprietăţi chimice

I.Reacţia de adiţie, este caracteristică alchinelor (hidrocarburilor nesaturate).

1. Adiţia hidrogenului (hidrogenarea catalitică) poate fi:

- *hidrogenare parţială* are loc în prezenţa paladiului otrăvit cu săruri de plumb (Pd/Pb^{2+}) şi se obţin *alchene*;

$$\underset{\text{etina}}{CH \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} \underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2}$$

$$\underset{\text{2-butina}}{CH_3 - C \equiv C - CH_3} + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} \underset{\text{2- butena}}{CH_3 - CH = CH - CH_3}$$

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} C_nH_{2n}}$$

- *hidrogenarea totatlă*, are loc în prezenţă de nichel, platină sau paladiu (Ni, Pt, Pd) şi exces de hidrogen, se obţin *alcani*;

$$\underset{\text{etina}}{CH \equiv CH} + 2H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{etan}}{CH_3 - CH_3}$$

$$\underset{\text{3-metil- 1- butina}}{CH \equiv C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3} + 2H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{2-metil-butan}}{CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3}$$

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{Ni} C_nH_{2n+2}}$$

2. Adiţia halogenilor, X_2 (Cl_2, Br_2) în prezenţa unui solvent inert CCl_4, conduce la compuşi dihalogenaţi vicinali nesaturaţi în prima etapă şi apoi în compuşi tetrahalogenaţi saturaţi.

$$\underset{\text{etina}}{CH \equiv CH} + Cl_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{1,2-dicloroetenă}}{CH = \underset{\underset{Cl}{|}}{CH}} + Cl_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{1,1,2,2-tetracloroetan}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{CH} - \overset{\overset{Cl}{|}}{CH}}$$

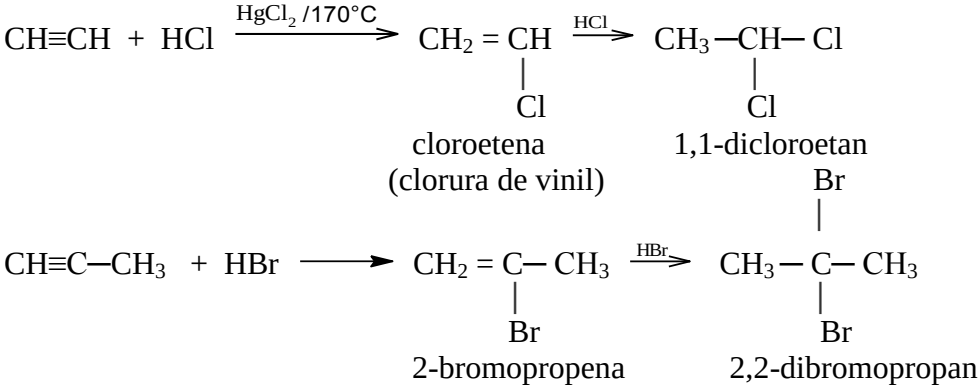
$$\underset{\text{propina}}{CH \equiv C - CH_3} + 2Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{1,1,2,2-tetrabromopropan}}{\overset{\overset{Br}{|}}{CH} - \overset{\overset{Br}{|}}{C} - CH_3}$$

- *alchinele decolorează apa de brom ca şi alchenele.*

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + 2X_2 \longrightarrow C_nH_{2n-2}X_4}$$

3. Adiția hidracizilor, HX (HCl, HBr) are loc la 170-200ºC în prezența clorurii de mercur, $HgCl_2$, drept catalizator.

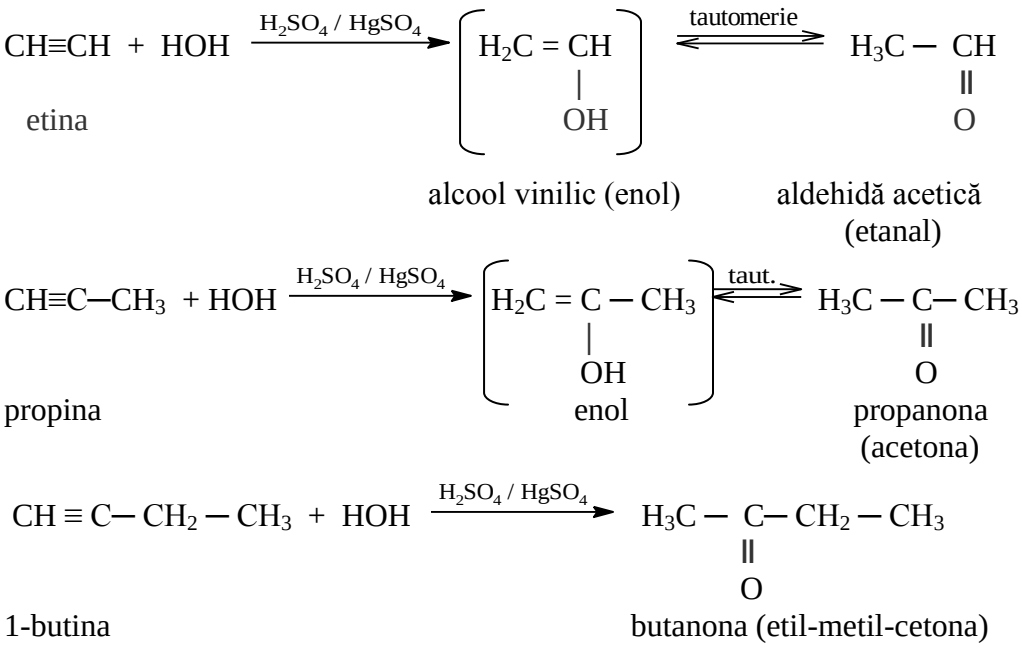
- Se desfășoară în două etape, dar în prima etapă se obțin compuși importanți în industria polimerilor;
- La alchinele superioare adiția hidracizilor respectă regula lui Markovnikov ca și la alchene.



$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + 2HX \longrightarrow C_nH_{2n}X_2}$$

4. **Adiția apei (reacția Kucerov)** are loc în prezență de sulfat de mercur și acid sulfuric ($HgSO_4$ / H_2SO_4) și conduce la compuși carbonilici (aldehide, cetone). Reacția se desfășoară în două etape:

- se formează un enol instabil;
- are loc tautomeria, enolul se stabilizează intramolecular formând aldehidă sau cetonă.



$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4\,/\,HgSO_4} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$$

2-butina butanona (etil-metil-cetona)

<u>*Concluzie*</u>

- *acetilena formează o aldehidă*
- *celelalte alchine formează cetone*

$$\mathbf{C_nH_{2n-2} + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n}O}$$

II. Reacția de ardere (de combustie) conduce la dioxid de carbon și apă, cu degajare de căldură (reacție exotermă).

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n-1)\,H_2O + Q$$

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + Q$$

<u>*Utilizare*</u>: *reacția de ardere a acetilenei este folosită în suflătorul oxiacetilenic pentru tăierea și sudarea metalelor, deoarece flacăra poate atinge temperaturi ce depășesc 3000ºC.*

<u>*Puterea calorică*</u> a acetilenei se exprimă: $q = \frac{Q}{V(m^3)}$,

III. Reacția de polimerizare

- majoritatea produșilor de adiție ai acetilenei sunt ***monomeri vinilici***, conțin radicalul vinil ($H_2C = CH-$)

$$n\,CH_2=\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \longrightarrow \left[CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\right]_n$$

clorură de vinil policlorură de vinil (PVC)

Înlocuitori pentru piele (piele ecologică), tâmplărie, izolatori electrici

$$n\,CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow \left[CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\right]_n$$

acrilonitril poliacrilonitril (PNA)

Fibre sintetice (lână artificială, melana)

$$n\,CH_2=\underset{\underset{OCO-CH_3}{|}}{CH} \longrightarrow \left[CH_2-\underset{\underset{OCO-CH_3}{|}}{CH}\right]_n$$

acetat de vinil poliacetat de vinil

Adeziv (aracet), apretarea țesăturilor

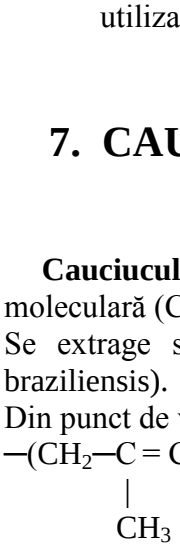
n – grad de polimerizare $n = \frac{\mu polimer}{\mu monomer}$

Importanța practică a acetilenei

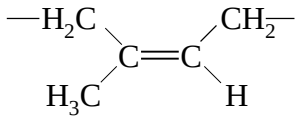
- ❖ Tăierea și sudarea metalelor
- ❖ Materie primă pentru obținerea unor compuși cu largi domenii de utilizare (mase plastice, cauciuc, melană, alcool etilic).

7. CAUCIUCUL NATURAL, SINTETIC ȘI MASE PLASTICE

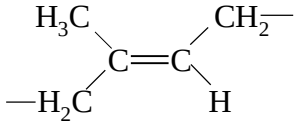
Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară cu formula moleculară $(C_5H_8)_n$.
Se extrage sub formă de latex din scoarța arborilor de cauciuc (Hevea braziliensis).
Din punct de vedere structural cauciucul natural are structură poliizoprenică.



Legăturile duble din cauciucul natural sunt ***cis***. Izomerul ***trans*** este tot un produs natural, numit ***gutapercă***, mai rigidă decât cauciucul natural, lipsită de elasticitate.



izomer cis



izomer trans

Pentru îmbunătățirea proprietăților, cauciucul natural se supune procesului de vulcanizare.
Vulcanizarea este procesul care are loc la încălzirea cauciucului, 130-140ºC, cu mici cantități de sulf. Prin vulcanizare se formează din loc în loc, la nivelul atomilor de carbon din legăturile duble, punți de sulf care leagă transversal lanțurile macromoleculare.
Proprietățile fizice ale cauciucului vulcanizat sunt:

- Elasticitate pe un domeniu larg de temperatură, -70ºC până la 140ºC;
- Rezistență mecanică mărită;
- Insolubil în solvenți organici (benzină, benzen, toluen);
- Stabilitate chimică ridicată și rezistență la îmbătrânire.

Cauciucul sintetic este un compus macromolecular cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural. El poate fi prelucrat și vulcanizat în mod asemănător.

Cauciucul sintetic se obține prin polimerizare și copolimerizare.

Utilizarea cauciucului natural și sintetic:

- Fabricarea anvelopelor, benzilor transportatoare, garnituri;
- Producția de încălțăminte, țesături cauciucate, articole biomedicale, articole de sport și jucării;
- La izolarea cablurilor electrice, fabricarea adezivilor, protecții anticorozive.

Cauciucurile (natural, sintetic) se mai numesc elastomeri.

Masele plastice sunt produse tehnologice de sinteză în compoziția cărora intră un compus macromolecular sintetic și alte substanțe (plastifianți, coloranți, antioxidanți) adăugate pentru a le conferi proprietăți superioare.

Compușii macromoleculari ce intră în compoziția maselor plastice sunt: polietena, polipropena, pliclorura de vinil, politetrafluoroetena, etc.

În raport cu materialele pe bază de produse din natură, masele plastice au atât avantaje cât și dezavantaje, sub aspectul funcționalității lor.

Avantaje:

- rezistență mecanică și la acțiunea agenților chimici;
- izolatori termici și chimici;

Dezavantaje:

- nu sunt biodegradabile, sunt poluanți, din acest motiv materialele din mase plastice se vor colecta separat, vor fi distruse sau reciclate industrial;
- suferă procesul de îmbătrânire;

Aplicații – alchine/mase plastice

I. Identificați formulele moleculare și structurale ale alchinelor următoare:

1. Alchina (A) are masa molară μ =68 g/mol și un atom de carbon primar.

2. Alchina (B) are conţinutul procentual masic de hidrogen egal cu 7,69 %.

3. Alchina (C) are 13 atomi (C, H) în moleculă. Scrieți 2 izomeri ai alchinei.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. formula generală C_nH_{2n-2}

$14n - 2 = 68$, $n = 5$, C_5H_8 $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentina

2. 14n – 2.....2n - 2 g H

100.....7,69 g H

(14n-2) 7,69 = 100 (2n-2) $\Rightarrow$ n = 2, C_2H_2

3. n + 2n -2 = 13, n = 5, C_5H_8

$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 1-pentina

$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ 2-pentina

II. O alchină necunoscută cu masa molară μ =54g/ mol reacţionează cu Br_2 în raport molar 1:2, cu formarea unui produs (A).

1. Stabiliţi formula moleculară şi structurală ale alchinei ştiind că aceasta conţine numai atomi de carbon primari şi cuaternari.

2. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a produsului bromurat (A).

3. Calculați masa de produs bromurat obținut din 200 ml soluţie de brom (dizolvat în CCl_4) cu concentraţia molară, C_M=0,1 mol/L, care reacţionează cu alchina identificată.

Rezolvare:

1. 14n – 2 = 54, n = 4, C_4H_6 , $CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-butina

2. $CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$ 2,2,3,3-tetrabromobutan

3. $C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02$ moli Br_2

$\frac{0,02}{2} = \frac{x}{1} \Rightarrow$ x = 0,01 moli, m = 0,01 · 374 = 3,74 g produs bromurat

III. Alchinele, ca și alchenele, decolorează apa de brom.

1. Stabiliţi formula produsului bromurat, rezultat prin reacţia dintre brom şi acetilenă, dacă raportul masic C:Br în compusul bromurat este 3:40.

2. Calculați volumul de soluție de brom de C_M = 1 mol/L necesar pentru decolorarea totală a 0,5 moli acetilenă.

3. Calculați compoziția procentuală de masă a produsului bromurat.

Rezolvare:

1. $C_2H_2 + nBr_2 \rightarrow C_2H_2Br_{2n}$

- se exprimă raportul masic

$\frac{mC}{mBr} = \frac{24}{160n} \Rightarrow \frac{24}{160n} = \frac{3}{40} \Rightarrow n = 2$

deci bromurarea totală a acetilenei $C_2H_2 + 2Br_2 \longrightarrow C_2H_2Br_4$

2. $\frac{0,5}{1} = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 1$mol Br_2, $C_M = \frac{\upsilon}{V_S} \Rightarrow V_S = \frac{1}{1} = 1$ L Br_2

3. $\mu C_2H_2Br_4$ = 24 + 2 + 320 = 346 g/mol

La 346 g compus.....24 g C.....2 g H.....320 g Br

100 g compus..... p_1..... p_2 ..... p_3

p_1 = 6,94% C p_2 = 0,58% H p_3 = 92,48% Br

IV. Prin arderea acetilenei se degajă o cantitate mare de căldură, ceea ce o face utilizabilă la sudura oxiacetilenică.

1. Scrieți ecuația reacției de ardere a acetilenei.

2. Calculați volumul de acetilenă c.n care se arde cu 2 m^3 de aer (20% O_2 procente de volum).

3. Calculaţi cantitatea de căldură rezultată din reacţia de ardere a 100 moli acetilenă, dacă puterea calorică a acetilenei este q=13860 kcal/m^3.

Rezolvare:

1. $C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + Q$

2. Vaer = 5 · V_{O_2} ⇒ V_{O_2} = 2 : 5 = 0,4 m^3 = 400 L

$\frac{x}{22,4} = \frac{400}{2,5 \cdot 22,4}$ ⇒ x = 160 L acetilenă

3. se transformă numărul de moli de acetilenă în volum (m^3)

$\upsilon = \frac{V}{22,4}$, V = 100·22,4 = 2240 L = 2,24 m^3 acetilenă

$q = \frac{Q}{V(m3)}$, Q = 2,24 m^3 · 13860 kcal/m^3 = 31046,4 kcal

V. Halogenarea alchinelor se realizează în prezența solvenților inerți care preiau o parte din căldura degajată în reacție.

1. Calculaţi volumul soluţiei de brom (dizolvat în CCl_4) cu concentraţia molară, C_M=0,05 mol/L, care reacţionează total cu un amestec echimolar de etină şi propină cu volumul de 4,48 dm^3, măsurat în condiţii normale.

2. Calculati masa de compuși tetrabromurați obținuți din amestecul de alchine.

Rezolvare:

1. Amestec echimolar, $\upsilon_1 = \upsilon_2$, $V_1 = V_2$ ⇒ 2,24 dm^3 etină, 2,24 dm^3 propină

$\upsilon = \frac{V}{22,4}$ ⇒ 0,1 moli etină, 0,1 moli propină

$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$ 0,1 moli etină ⇒ 0,2 moli Br_2

$C_3H_4 + 2Br_2 \rightarrow C_3H_4Br_4$ 0,1 moli propină ⇒ 0,2 moli Br_2

0,2 + 0,2 = 0,4 moli Br_2, Vs = $\frac{0,4}{0,05}$ = 8 L Br_2

2. $\mu C_2H_2Br_4$ =346 g/mol, 0,1 moli etină, 0,1 moli compus, m = 0,1·346 =34,6 g

$\mu C_3H_4Br_4$ =360 g/mol, 0,1 moli propină, 0,1 moli compus, m = 0,1·360 = 36 g

m amestec = 34,6 + 36 = 70,6 g

VI. Majoritatea hidrocarburilor sunt transformate în compuşi cu aplicaţii industriale.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei acetilenei cu HCl pentru formarea unui monomer vinilic.

2. Calculaţi masa de monomer vinilic care se poate obţine din 112 m^3 acetilenă (condiţii normale) cu un randament de 75%.

3. Scrieti ecuația reactiei de polimerizare a clorurii de vinil.

4. Calculati masa molară a policlorurii de vinil dacă gradul de polimerizare este 100.

Rezolvare:

1. $CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2\,/170°C} CH_2 = CH - Cl$

2. $\mu C_2H_3Cl = 24 + 3 + 35,5 = 62,5$ g/mol = 62,5 kg/kmol

$\frac{112}{22,4} = \frac{x}{62,5}$, x = 312,5 kg monomer (clorura de vinil) C_t, cantitatea teoretică

$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 \quad \Rightarrow C_p = \frac{75 \cdot 312,5}{100} = 234,37$ kg

3. ecuația reacției de polimerizare

4. $n = \frac{\mu polimer}{\mu monomer}$, n = 100 $\Rightarrow \mu_{polimer} = 100 \cdot 62,5 = 6250$ g/mol

VII. Prin hidratarea alchinei (A) cu H_2O (Hg^{2+}/ H_2SO_4) se obține un compus carbonilic cu raportul de masa C: H: O = 18:3:8.

1. Identificați alchina A și scrieți ecuația reacției chimice.

2. Calculați volumul de alchină necesară obținerii a 725 g compus carbonilic de puritate 80%.

3. Precizați numărul de legături σ și π din compusul carbonilic.

4. Precizați numărul de electroni neparticipanți la legături din compusul carbonilic.

Rezolvare:

1. Se împart masele din raport la masele atomice corespunzătoare

C $\frac{18}{12}$ = 1,5 atomi-gram, $\frac{1,5}{0,5} = 3$

H $\frac{3}{1}$ = 3 atomi-gram, $\frac{3}{0,5} = 6$

O $\frac{8}{16}$ = 0,5 atomi-gram, $\frac{0,5}{0,5} = 1$, C_3H_6O, alchina C_3H_4

2. $m_{impură}$ = 725 g propanonă, $p = \frac{m_{pură}}{m_{impură}} \cdot 100$, $m_{pură} = \frac{80}{100} \cdot 725 = 580$ g

$\mu\, C_3H_6O = 58$ g/mol, $\frac{x}{22,4} = \frac{580}{58}$, x = 224 L propină

3. 9 legături σ, 1 legătură π

4. Sunt 4 electroni neparticipanți la legături, proveniți de la atomul de oxigen.

VIII. Un amestec de etenă, etină şi hidrogen în raport molar 1:3:5 se trece peste un catalizator de Pd/ Pb^{2+} sub presiune şi la temperatură ridicată.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc.

2.Calculaţi raportul dintre numărul de moli din amestecul iniţial şi numărul de moli după reacţie.

3.Calculaţi compoziţia în procente de moli a amestecului final.

Rezolvare:

1. În condițiile date are loc doar hidrogenarea etinei cu formare de etenă;

$$\underset{\text{etina}}{CH \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pd\,/\,Pb^{2+}} \underset{\text{etena}}{CH_2 = CH_2}$$

2. Etena și o parte din cantitatea de hidrogen nu reacționează;

- se înmulțește raportul cu *x*, și se obțin x moli etenă, 3x moli etină, 5x moli hidrogen

$$\overset{3x}{\underset{1}{CH \equiv CH}} + \overset{3x}{\underset{1}{H_2}} \xrightarrow{Pd\,/\,Pb^{2+}} \overset{3x}{\underset{1}{CH_2 = CH_2}}$$ 3x moli H_2 reacționat

$$\overset{x}{\underset{1}{CH_2 = CH_2}} \longrightarrow \overset{x}{\underset{1}{CH_2 = CH_2}}$$

$$\overset{2x}{\underset{1}{H_2}} \longrightarrow \overset{2x}{\underset{1}{H_2}}$$ 5x – 3x = 2x moli H_2 rămas

Inițial Final

3x +3x + x + 2x = 9x moli 3x + x + 2x = 6x moli

Raportul molar este $\frac{9x}{6x} = \frac{3}{2}$

3. la 6x moli am. final .....4x moli etena ..... 2x moli hidrogen

100 moli am. final…….. p_1…….p_2

p_1 = 66,66% etena p_2 = 33,33% hidrogen

IX. Polietena este produsul de polimerizare a etenei, în care gradul de polimerizare variază în limite foarte mari. Dacă Masa molară a polietenei variază între 18200 g/mol și 28000 g/mol, determinați între ce limite variază gradul de polimerizare a polietenei.

Rezolvare:

$n = \frac{18200}{28} = 650$, $n = \frac{28000}{28} = 1000$, n= 650-1000.

8. ARENE (HIDROCARBURI AROMATICE)

Conținuturi:

- ✓ Benzen, toluen, naftalină: formule moleculare și de structură plane
- ✓ Proprietăţi fizice
- ✓ Proprietăţi chimice
  - Benzen: halogenarea catalitică, nitrarea, alchilarea cu propenă, adiţia H_2, Cl_2
  - Toluen: halogenarea catalitică, nitrarea, halogenarea toluenului la catena laterală
  - Naftalină: halogenarea, nitrarea.
- ✓ Utilizări

Arenele (hidrocarburi aromatice) sunt hidrocarburi care conțin unul sau mai multe nuclee (cicluri) benzenice.

<u>Formule moleculare și structurale</u>

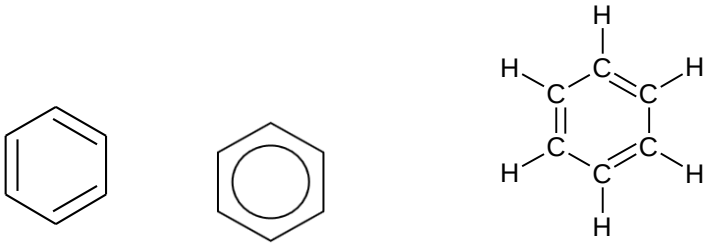
După numărul de nuclee benzenice, pot fi:

- *Mononucleare*, cu formula generală $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$, $n \geq 6$ (benzenul și omologii săi cu catenă laterală saturată);
  - fără catenă laterală

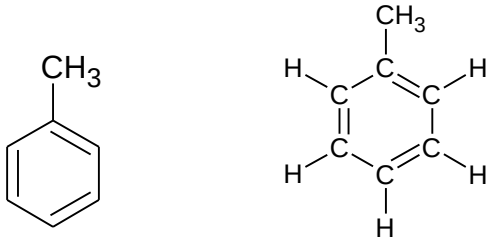
n = 6 C_6H_6 benzen

- cu catenă laterală

n =7 C_7H_8 toluen



benzen



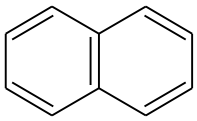
metilbenzen (toluen)

Radicalii proveniți de la arene se numesc **aril**, Ar─.

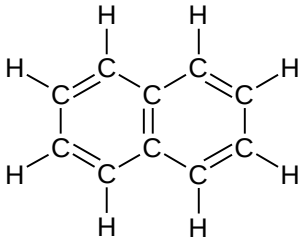
Exemplu: monovalenți C_6H_5─, fenil; C_6H_5─CH_2─, benzil; $C_{10}H_7$─, naftil

Divalenți: ─C_6H_4─ , fenilen ; C_6H_5─CH─, benziliden
|

- *Polinucleare*, cu nuclee condensate, $\mathbf{C_nH_{2n-6a}}$, $n \geq 10$, a- nr. nuclee n=10 $C_{10}H_8$ naftalina;



naftalen (naftalină)



Proprietăţi fizice

Starea de agregare

Arenele mononucleare (benzenul și toluenul) sunt lichide și incolore, iar cele polinucleare (naftalina) sunt solide. Naftalina sublimează și are proprietăți insecticide.

Solubilitate

Toate arenele sunt insolubile în apă, solubile în solvenți organici (cloroform, tetraclorură de carbon), iar dioxidul de sulf este un solvent caracteristic pentru hidrocarburile aromatice.

Densitatea

Arenele mononucleare au densitatea mai mică decît a apei.

Temperatura de fierbere a toluenului este mai mare decât a benzenului, deoarece molecula toluenului are momentul de dipol $\neq 0$.

Temperatura de topire a toluenului este mai mică decât a benzenului deoarece benzenul are molecula mai simetrică decât toluenul.

Proprietăţi chimice

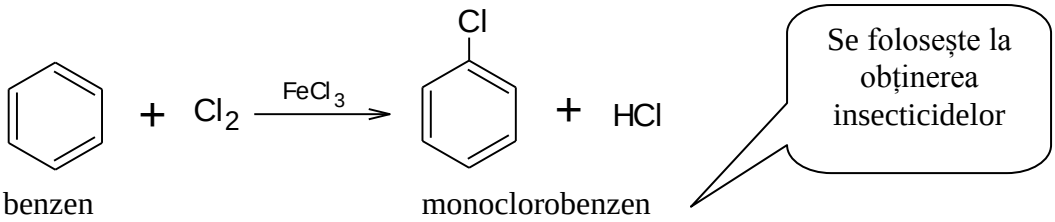
Hidrocarburile aromatice participă la reacții de substituție, de adiție și de oxidare care pot avea loc, atât la nucleul benzenic, cât și la catena laterală.

Benzen

I. Reacția de substituție, este reacția caracteristică arenelor.

1. Halogenarea catalitică, este reacția de substituție a atomilor de hidrogen din nucleul aromatic cu atomi de halogen.

- clorurare și bromurare cu: Cl_2, Br_2 în prezență de $FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$;
- iodurare cu I_2 în prezență de HNO_3;



sau folosind formule moleculare:

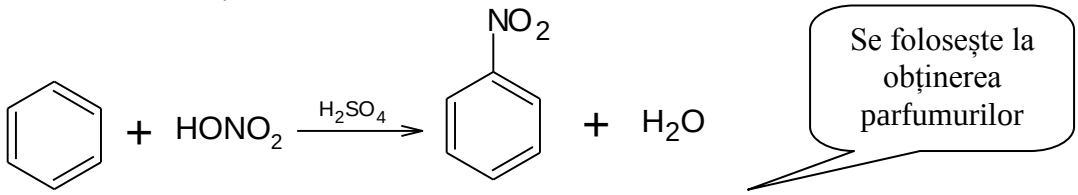
$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$ reacție de monoclorurare
monoclorobenzen

$C_6H_6 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2 + 2HCl$ reacție de diclorurare
diclorobenzen

$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_3Cl_3 + 3HCl$ reacție de triclorurare
triclorobenzen

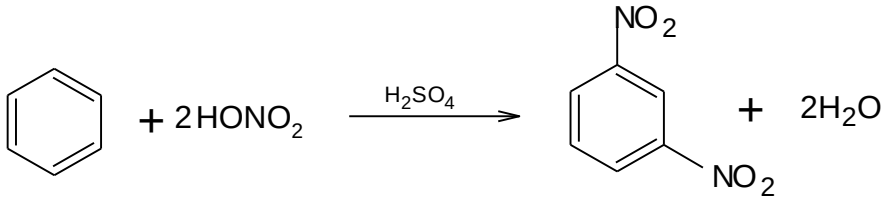
Ecuația generală a reacției de clorurare a benzenului:
$C_6H_6 + xCl_2 \longrightarrow C_6H_{6-x}Cl_x + xHCl$ unde x = 1,2,3

2. Reacția de nitrare este reacția de substituție a atomilor de hidrogen cu grupe nitro, $-NO_2$. Se face cu **amestec sulfonitric** sau **nitrant** (amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat): HNO_3 / H_2SO_4;

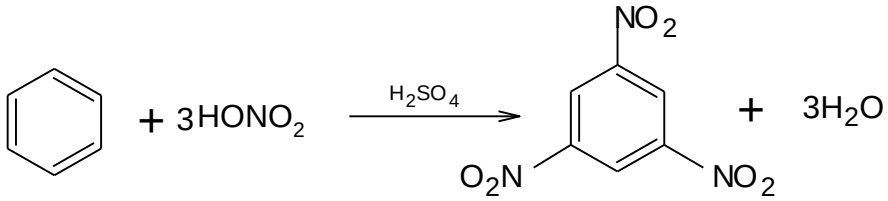


benzen mononitrobenzen

Grupa nitro , $-NO_2$ este substituent de ordinul II și orientează al doilea substituent în poziția meta (m-).



1,3-dinitrobenzen



1,3,5-trinitrobenzen

sau folosind formule moleculare:

$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$ reacție de mononitrare
mononitrobenzen

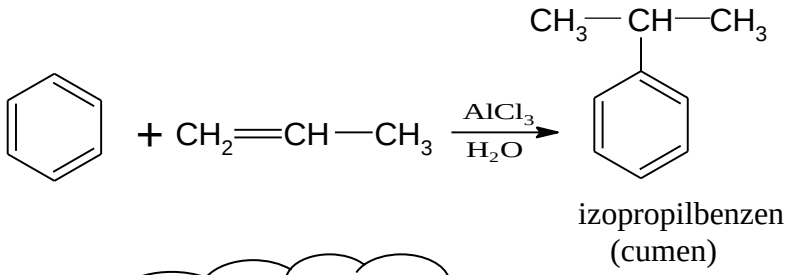
$C_6H_6 + 2HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)_2 + 2H_2O$ reacție de dinitrare
dinitrobenzen

$C_6H_6 + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3(NO_2)_3 + 3H_2O$ reacție de trinitrare

trinitrobenzen

3. Reacția de alchilare Friedel – Crafts reprezintă substituția hidrogenului cu radicali alchil proveniți din compuși halogenați, alchene sau alcooli.

- Alchilarea cu alchene are loc în prezență de $AlCl_3$ umedă sau acizi tari (HCl, H_2SO_4)



izopropilbenzen
(cumen)

Se folosește la obținerea fenolului, α -metilstirenului

Ecuația generală a reacției $C_6H_6 + C_nH_{2n} \longrightarrow C_6H_5C_nH_{2n+1}$

Industrial, izopropilbenzenul se obține în prezența acidului sulfuric, acidului fosforic sau a silicaților.

sau folosind formule moleculare:

$C_6H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_9H_{12}$ reacție de monoalchilare

izopropilbenzen

$C_6H_6 + 2C_3H_6 \longrightarrow C_{12}H_{18}$ reacție de dialchilare

diizopropilbenzen

$C_6H_6 + 3C_3H_6 \longrightarrow C_{15}H_{24}$ reacție de trialchilare

triizopropilbenzen

II. Reacția de adiție la arene are loc în condiții energice (temperatură, lumină, catalizatori).

Adiția clorului la benzen are loc în prezența luminii (clorurare fotochimică).

$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$

hexaclorociclohexan
(HCH)

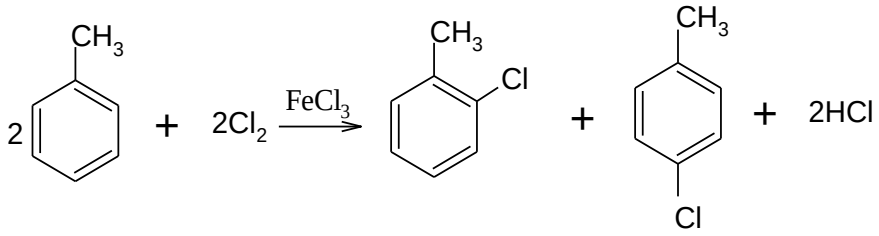
Este folosit ca insecticid sub denumirea de lindan sau gamexan

Toluen

I. Reacția de substituție se poate desfășura la nucleu, dar și la catena laterală.

1. Halogenarea catalitică a toluenului are loc **la nucleu** și conduce la doi compuși clorurați, deoarece grupa metil,– CH_3, este substituent de ordinul I și orientează al doilea substituent în pozițiile **orto** și **para.**

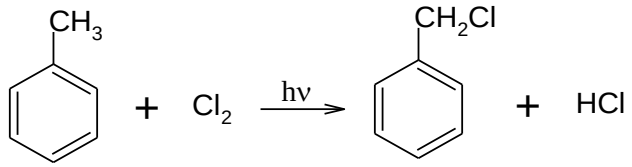
- clorurare și bromurare cu: Cl_2, Br_2 în prezență de $FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$.



orto-clorotoluen para-clorotoluen

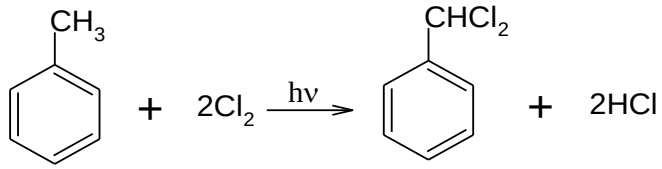
2. Halogenarea fotochimică a toluenului are loc la catena laterală (poziția benzilică), în trei etape:

❖ monoclorurare



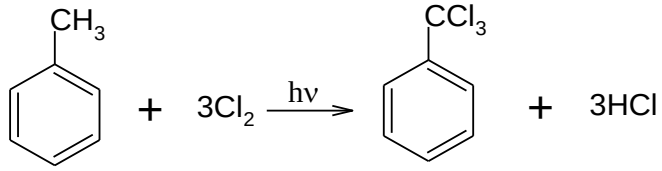
clorură de benzil

❖ diclorurare



clorură de benziliden

❖ triclorurare



fenil-triclorometan

sau folosind formule moleculare (atât pentru halogenarea catalitică, cât și fotochimică):

$C_7H_8 + Cl_2 \longrightarrow C_7H_7Cl + HCl$ reacție de monoclorurare
monoclorotoluen

$C_7H_8 + 2Cl_2 \longrightarrow C_7H_6Cl_2 + 2HCl$ reacție de diclorurare

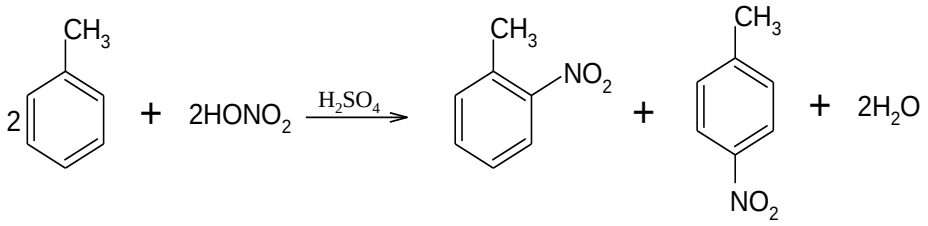
$$C_7H_8 + 3Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{triclorotoluen}}{\overset{\text{diclorotoluen}}{C_7H_5Cl_3}} + 3HCl$$ reacție de triclorurare

Ecuația generală a reacției de clorurare a toluenului:

$$C_7H_8 + xCl_2 \longrightarrow C_7H_{8-x}Cl_x + xHCl$$ unde x = 1,2,3

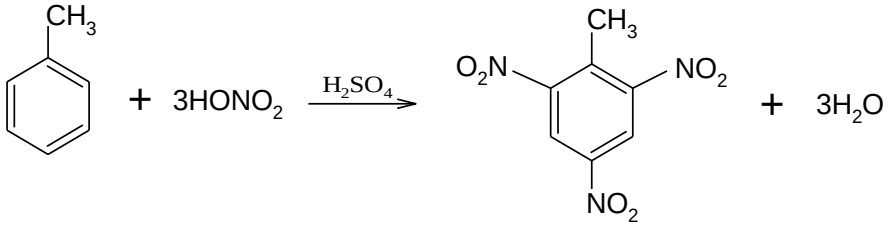
3. Reacția de nitrare a toluenului se face cu amestec sulfonitric sau nitrant: HNO_3 / H_2SO_4.

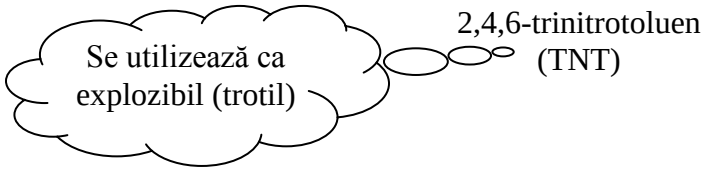
- se obțin doi compuși nitrați;



o-nitrotoluen p-nitrotoluen

- cu exces de amestec nitrant (nitrare avansată):





2,4,6-trinitrotoluen (TNT)

sau folosind formule moleculare:

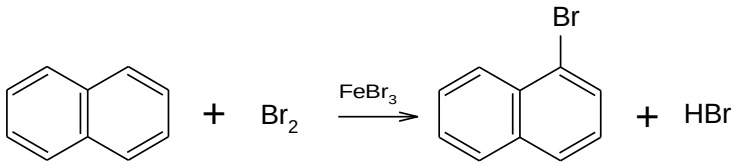
$$C_7H_8 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{mononitrotoluen}}{C_7H_7NO_2} + H_2O$$ reacție de mononitrare

$$C_7H_8 + 2HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{dinitrotoluen}}{C_7H_6(NO_2)_2} + 2H_2O$$ reacție de dinitrare

$$C_7H_8 + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{trinitrotoluen}}{C_7H_5(NO_2)_3} + 3H_2O$$ reacție de trinitrare

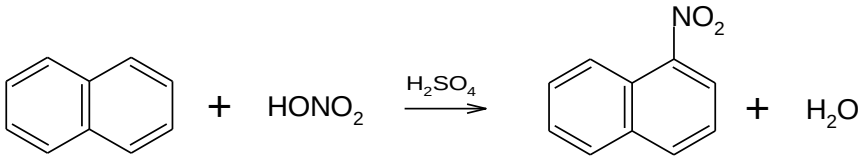
Naftalina

1. Halogenarea naftalinei are loc în condiții catalitice **(**$FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$**)**.



1-bromonaftalina (α-bromonaftalina)

2. Nitrarea naftalinei se realizează cu amestec sulfonitric sau nitrant și se obține compusul α-nitronaftalina.



1- nitronaftalina
(α-nitronaftalina)

Compusul β-nitronaftalina se obține prin metode indirecte.

sau folosind formule moleculare:

$C_{10}H_8 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_{10}H_7NO_2 + H_2O$ reacție de mononitrare
mononitronaftalină

$C_{10}H_8 + 2HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_{10}H_6(NO_2)_2 + 2H_2O$ reacție de dinitrare
dinitronaftalină

$C_{10}H_8 + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_{10}H_5(NO_2)_3 + 3H_2O$ reacție de trinitrare
trinitronaftalină

Utilizări

Benzen — Cauciuc, coloranți, detergenți, insecticide, medicamente, mase plastice;

Toluen — Coloranți, dizolvanți, explozivi, medicamente;

Naftalină — Coloranți, insecticide, dizolvanți, mase plastice, medicina;

Aplicații – arene

I. O hidrocarbură aromatică mononucleară (A) conţine în procente masice 91,3% carbon.

1. Stabiliţi formula moleculară și structurală a substanţei (A).

2. Precizați natura atomilor de carbon din structura arenei (A).

3. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a substanţelor (B), (C) şi (D) din substanţa (A), prin clorurare catalitică. (Se pot utiliza formule moleculare).

4. În amestecul obţinut, raportul molar (A), (B), (C), (D) este 4:3:2:1. Calculaţi masa de compus (B) care se formează din 7,8 t substanţă (A).

5. Calculaţi raportul molar (A) : Cl_2 introdus în proces.

Rezolvare:

1. Formula generală a arenelor mononucleare C_nH_{2n-6}

$\mu C_nH_{2n-6} = 14n - 6$

14n – 6 g.....12n gC

100 g.....91,3 g C n = 6 $\Rightarrow$ C_6H_6 (A)

2. Benzenul conține 6 atomi de carbon terțiari.

3. Reacții de clorurare:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl \quad (B)$$

$$C_6H_6 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2 + 2HCl \quad (C)$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_3Cl_3 + 3HCl \quad (D)$$

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6$$

4. Se înmulțește raportul molar cu x și obținem:

3x moli C_6H_6	3x moli Cl_2	3x moli monoclorobenzen (B)
2x moli C_6H_6	4x moli Cl_2	2x moli diclorobenzen (C)
x moli C_6H_6	3x moli Cl_2	x moli triclorobenzen (D)
4x moli C_6H_6 nereact.		4x moli benzen nereacționat (A)
10 x moli C_6H_6	10 x moli Cl_2	

$$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{7800kg}{78kg/kmol} = 100 \text{ kmoli } C_6H_6 \text{ total introdus}$$

100 = 10x, x = 10 $\Rightarrow$ 30 kmoli compus (B), m = 30·112,5 = 3375 kg C_6H_5Cl

μC_6H_5Cl = 112,5 g/mol = 112,5 kg/kmol

5. Raportul molar $\frac{C_6H_6}{Cl_2} = \frac{10x}{10x} = \frac{1}{1}$

II. Hidrocarburile aromatice reprezintă materii prime importante în industria chimică. La nitrarea benzenului se obţine un amestec de reacţie care conţine mononitrobenzen, dinitrobenzen şi benzen nereacţionat.

1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a mononitrobenzenului şi dinitrobenzenului din benzen**.** (Se pot utiliza formule moleculare).

2. Amestecul rezultat conține 60% mononitrobenzen, 20% dinitrobenzen şi restul benzen nereacţionat în procente molare. Calculaţi raportul molar al celor trei substanţe în amestecul final.

3. Calculaţi masa de mononitroderivat obţinută din 15,6 t benzen, în condiţiile de mai sus.

4. Stabiliţi raportul molar C_6H_6 introdus : HNO_3 consumat în proces.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. Reacțiile de nitrare:

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

$$C_6H_6 + 2HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6$$

2. Considerăm *100x* kmoli amestec final $\begin{cases} 60x \text{ kmoli mononitrobenzen} \\ 20x \text{ kmoli dinitrobenzen} \\ 20x \text{ kmoli benzen ramas} \end{cases}$

Raportul molar al celor trei substanțe este: 60x:20x:20x = 3:1:1

3. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{15600kg}{78kg/kmol}$ = 200 kmoli C_6H_6 introdus

100x = 200, x=2, 120 kmoli $C_6H_5NO_2$, m = 120·123 = 14760 kg $C_6H_5NO_2$

$\mu C_6H_5NO_2$ = 123 g/mol = 123 kg/kmol

4. 200 kmoli C_6H_6 introdus

Calculăm acidul azotic consumat

$\frac{x}{1} = \frac{120}{1} \Rightarrow x$ = 120 kmoli HNO_3

$\frac{y}{2} = \frac{40}{1} \Rightarrow y$ = 80 kmoli HNO_3

200 kmoli HNO_3 consumat

Raportul molar $\frac{C_6H_6}{HNO_3} = \frac{200}{200} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}$

III. Benzenul a fost descoperit de Michael Faraday, în 1825, într-un lichid ce se depune din gazul de ilumunat, la comprimare. Se alchilează benzenul cu o alchenă (A), care are densitatea faţă de azot egală cu 1,5.

1. Calculaţi formula moleculară a alchenei (A) .

2. Scrieţi ecuaţia reacţiei de monoalchilare a benzenului cu alchena (A) .

3. Calculaţi masa de izopropilbenzen obţinut din 448 L propenă (c.n.) cu randamentul 90%.

Rezolvare:

1. Formula generală a alchenelor C_nH_{2n}

$\mu C_nH_{2n} = 14n$, $\mu_{N2} = 28$ g/mol

$d_{N2} = \frac{\mu alchenă}{\mu N_2}$, μalchenă = 1,5·28 = 42 g/mol 14n = 42, n = 3, C_3H_6

2. $C_6H_6 + C_3H_6 \xrightarrow{AlCl_3/H_2O} C_9H_{12}$

3. $\upsilon = \frac{V}{22,4} = \frac{448}{22,4}$ = 20 moli propenă $\Rightarrow$ 20 moli izopropilbenzen

μC_9H_{12} = 120 g/mol, m = 20·120 = 2400 g izopropilbenzen (C_t)

$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100$, $C_p = \frac{90 \cdot 2400}{100}$ = 2160 g izopropilbenzen

IV. Prin monoclorurare catalitică, benzenul se transformă într-un produs (A) utilizat la obţinerea unui cunoscut insecticid.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de monoclorurare catalitică a benzenului.

2. Calculaţi volumul de clor (măsurat în condiţii normale) necesar obţinerii a 180 kg compus (A) la un randament al procesului de 80%.

3. Calculaţi masa de benzen de puritate 90% necesară obţinerii a 180 kg compus (A) la acelaşi randament.

Rezolvare:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$

A = C_6H_5Cl

2. C_p = 180 kg C_6H_5Cl; $C_t = \frac{180 \cdot 100}{80}$ = 225 kg C_6H_5Cl

μC_6H_5Cl = 112,5 g/mol = 112,5 kg/kmol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{225}{112,5}$ = 2 kmoli C_6H_5Cl $\Rightarrow$ 2 kmoli C_6H_6, 2 kmoli Cl_2

$\upsilon = \frac{V}{22,4}$ $\Rightarrow$ V = 2·22,4 = 44,8 m^3 Cl_2

3. masa de benzen $m = 2 \cdot 78 = 156$ kg benzen pur

$$p = \frac{m_{pură}}{m_{impură}} \cdot 100 \Rightarrow m_{impură} = \frac{156 \cdot 100}{90} = 173{,}33 \text{ kg benzen}$$

V. La alchilarea benzenului cu propenă se obţine un amestec de reacţie ce conţine izopropilbenzen, diizopropilbenzen.

1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au loc. (Se pot utiliza formule moleculare).

2. Calculaţi raportul molar benzen: propenă în care reactanţii se introduc în reactor, dacă se obţine un amestec de reacţie ce conţine izopropilbenzen, diizopropilbenzen şi benzen nereacţionat în raport molar de 7:1:2.

3. Calculaţi volumul de propenă măsurat la 5 atm şi 27ºC, necesar obţinerii a 840 g izopropilbenzen, în condiţiile de mai sus.

Rezolvare:

1. $C_6H_6 + C_3H_6 \xrightarrow{AlCl_3/H_2O} C_9H_{12}$

$C_6H_6 + 2C_3H_6 \xrightarrow{AlCl_3/H_2O} C_{12}H_{18}$

$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6$

2. Se înmulțește raportul molar cu x și obținem: $7x$ moli izopropilbenzen
x moli diizopropilbenzen
$2x$ moli benzen nereacționat

Calculul pe reacție conduce la: $7x$ moli C_6H_6 — $7x$ moli C_3H_6
x moli C_6H_6 — $2x$ moli C_3H_6
$2x$ moli C_6H_6 nereacționat

$10x$ moli C_6H_6 — $9x$ moli C_3H_6

Raportul molar $\frac{C_6H_6}{C_3H_6} = \frac{10x}{9x} = \frac{10}{9}$

3. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{840}{120} = 7$ moli izopropilbenzen, $7x = 7$, $x = 1$

$9x$ moli $C_3H_6 \Rightarrow 9$ moli C_3H_6

$PV = \nu RT$, $T = 273 + 27 = 300K$, $R = 0{,}082$ L· atm /mol· K.

$$V = \frac{\nu RT}{P} = \frac{9 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{5} = 44{,}28 \text{ L propenă}$$

VI.Trinitrotoluenul este folosit în amestec cu azotatul de amoniu, ca explozibil, mai ales în exploatările miniere.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de trinitrare a toluenului, pentru obţinerea 2,4,6-trinitrotoluenului. (Se pot utiliza formule moleculare).

2. Calculaţi masa de amestec nitrant cu 35 % acid azotic (procente masice), necesară pentru trinitrarea a 427,9 L toluen (ρ = 0,86 g/cm^3).

Rezolvare:

1. $C_7H_8 + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_7H_5(NO_2)_3 + 3H_2O$

2. $\rho = \frac{m}{V}$; V = 427,9 L = 427,9 · 10^3 cm^3

m = 427,9 · 10^3 cm^3 · 0,86 g/cm^3 = 368 g toluen

μC_7H_8 = 92 g/mol μHNO_3 = 63 g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{368}{92}$ = 4 moli toluen

$\frac{4}{1} = \frac{x}{3}$, x = 12 moli HNO_3, m = 12·63 = 756 g HNO_3

La 100 g amestec nitrant.....35 g HNO_3

x.....756 g HNO_3

x = 2160 g amestec nitrant

VII. La clorurarea catalitică a benzenului se obţine un amestec format din monoclorobenzen, diclorobenzen şi benzen nereacţionat în raport molar de 1 : 2 : 3.

1. Calculaţi masa de benzen necesară obţinerii a 128,1 kg amestec de compuşi organici.

2. Calculaţi raportul molar benzen: clor la introducerea în proces.

Rezolvare:

1. Consideră *x* kmoli C_6H_5Cl, *2x* k moli $C_6H_4Cl_2$, *3x* kmoli C_6H_6 nereacţionat

Benzenul necesar obţinerii amestecului este 6*x* kmoli.

$m_{am} = mC_6H_5Cl + mC_6H_4Cl_2 + mC_6H_6$

128,1 = 112,5x + 147·2x + 78· 3x, x = 0,2

6 · 0,2 = 1,2 kmoli C_6H_6 necesar obţinerii amestecului;

2. Sunt necesari *x* kmoli Cl_2 pentru obţinerea C_6H_5Cl,

4*x* kmoli Cl_2 pentru obţinerea $C_6H_4Cl_2$, adică 5x kmoli Cl_2 total

Raportul molar benzen : clor = 6*x* : 5*x* = 6 : 5

VIII.1. Stabiliţi formula moleculară a arenei mononucleare A care conţine un procent masic de 92,31% C, cu μ=78 g/ mol.

2. Scrieţi ecuaţia reacţiei de mononitrare prin care se obţine compusul B din arena A.

3. Calculaţi randamentul reacţiei, dacă din 7,8 g arenă A se formează 0,09 moli compus B.

4. Calculaţi raportul de masă şi raportul atomic al elementelor din compusul B.

Rezolvare:

1. Se determină procentul masic de hidrogen: 100 – 92,31 = 7,69% H

92,31 : 12 = 7,69 atomi-gram C; 7,69 : 7,69 = 1

7,69 : 1 = 7,69 atomi-gram H; 7,69 : 7,69 =1 $\Rightarrow$ formula brută CH

Formula moleculară (CH)n , 13n = 78, n = 6, C_6H_6

2. $C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$

3. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{7,8}{78}$ = 0,1 moli benzen $\Rightarrow$ 0,1 moli nitrobenzen (C_t)

C_p = 0,09 moli nitrobenzen; $\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 = \frac{0,09}{0,1} \cdot 100 = 90\%$

4. $\mu C_6H_5NO_2$ = 72+5+14+32 = 123 g/mol

Raportul de masă C:H:O = 72:5:14:32 Raportul atomic C:H:O = 6:5:1:2

IX. Se clorurează 234 kg benzen şi se obţine un amestec care conţine monoclorobenzen și diclorobenzen în raportul molar de 1: 2.

1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc.

2. Calculaţi volumul de clor (c.n.) necesar acestor procese, ştiind că atât benzenul, cât şi clorul, se consumă în totalitate.

3. Calculaţi procentul masic de clor al amestecului de compuși organici rezultați la clorurare.

Rezolvare:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$

$C_6H_6 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2 + 2HCl$

2. Amestecul rezultat conține: x moli monoclorobenzen

$2x$ moli diclorobenzen

Numărul de moli de benzen: $x + 2x = 3x$ moli

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{234}{78}$ = 3 moli C_6H_6 $\Rightarrow$ $3x = 3$, $x = 1$

Numărul de moli de clor: $x + 4x = 5x$ $\Rightarrow$ 5 moli Cl_2; V = 5·22,4 = 112 L Cl_2

3. Amestecul conține: 1 mol C_6H_5Cl, 2 moli $C_6H_4Cl_2$

μC_6H_5Cl = 112,5 g/mol m = 1·112,5 = 112,5 g C_6H_5Cl $\Rightarrow$ 35,5 g clor

$\mu C_6H_4Cl_2$ = 147 g/mol m = 2·147 = 294 g $C_6H_4Cl_2$ $\Rightarrow$ 2·71 = 142 g clor

m amestec = 406,5 g m clor = 177,5 g

la 406,5 g amestec.....177,5 g clor

100 g amestec.....p p = 43,66 %

X. În prezenţa amestecului sulfonitric, benzenul suferă mononitrare. Ştiind că se foloseşte amestec sulfonitric cu raportul molar acid azotic : acid sulfuric=1: 3, iar soluţiile folosite la prepararea amestecului au concentraţiile procentuale masice de 63% pentru acid azotic şi 98% pentru acid sulfuric, calculaţi masa amestecului sulfonitric (nitrant) folosit la nitrarea a 4 moli de benzen.

Rezolvare:

$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$

$m_{amestec\ nitrant} = m_s\ HNO_3 + m_s\ H_2SO_4$

$\frac{4}{1} = \frac{x}{1} \Rightarrow x = 4$ moli HNO_3, $m_d = 4 \cdot 63 = 252$ g HNO_3

$\frac{\nu HNO_3}{\nu H_2SO_4} = \frac{1}{3}$, $\upsilon H_2SO_4 = 12$ moli, $m_d = 12 \cdot 98 = 1176$ g H_2SO_4

$C\% = \frac{md}{ms} \cdot 100$, $m_s = \frac{252 \cdot 100}{63} = 400$ g soluție HNO_3

$m_s = \frac{1176 \cdot 100}{98} = 1200$ g soluție H_2SO_4

$m_{amestec\ nitrant} = 400 + 1200 = 1600$ g

XI. Un amestec conține 2 moli de benzen și 4 moli de naftalină. Calculați:

1. Conținutul procentual molar al amestecului.

2. Conținutul procentual masic al amestecului.

Rezolvare:

1. υ amestec = 2 + 4 = 6

La 6 moli amestec.....2 moli benzen .....4 moli naftalină

100 moli amestec.....p_1.....p_2

$p_1 = 33,3(3)$ % benzen $p_2 = 66,6(6)$ % naftalină

2. Se calculează masa fiecărei substanțe din amestec;

$\mu C_6H_6 = 78$ g/mol, $\mu C_{10}H_8 = 128$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} \Rightarrow m = 2 \cdot 78 = 156$ g/mol C_6H_6 $m = 4 \cdot 128 = 512$ g $C_{10}H_8$

$m_{amestec} = 156 + 512 = 668$ g amestec

la 668 g amestec.....156 g benzen.....512 g naftalină

100 g amestec..... p_1..... p_2

$p_1 = 23,35\%$ benzen $p_2 = 76,65$ % naftalină

9. ALCOOLI

Conținuturi:

- ✓ Metanol, etanol, glicerină
  - o Denumire, formule de structură
  - o Proprietăţi fizice (stare de agregare, solubilitate, punct fierbere)
- ✓ Izomerie de catenă și de poziţie
- ✓ Proprietăţi chimice:
  - o Deshidratarea 2-butanolului
  - o Arderea metanolului, fermentaţia acetică
  - o Oxidarea etanolului ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$)
  - o Obţinerea trinitratului de glicerină
- ✓ Importanța practică și biologică a etanolului

Alcoolii sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa hidroxil, - OH legată de un atom de carbon ce formează numai legături simple, σ.

Denumire, formule de structură

Metanol (alcool metilic) CH_3-OH

Etanol (alcool etilic) CH_3-CH_2-OH

1,2,3 – propantriol (glicerina)

```
CH2— CH— CH2
|     |    |
OH    OH   OH
```

Formula generală a alcoolilor aciclici monohidroxilici saturați: $\mathbf{C_nH_{2n+1}OH}$ sau $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$

Izomeria alcoolilor

1.Izomeria de catenă, apare la alcoolii cu n ≥ 4.

Exemplu: $C_4H_{10}O$

```
CH2 — CH2 — CH2 — CH3        CH2 — CH— CH3        OH
|                            |     |              |
OH                           OH    CH3        CH3 — C — CH3
                                                  |
                                                  CH3
```

1-butanol (alcool n-butilic) | 2-metil-1-propanol (alcool izobutilic) | 2-metil-2-propanol (alcool terțbutilic)

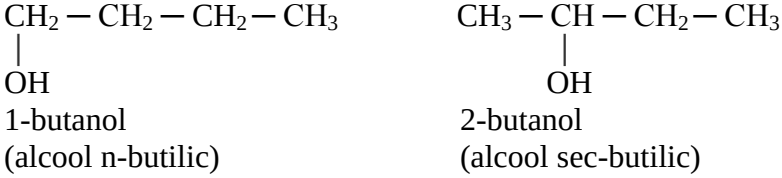
2. Izomeria de poziție, apare la alcoolii cu n ≥ 3.

Exemplu: C_3H_8O

```
CH2 — CH2 — CH3          CH3 — CH — CH3
|                              |
OH                             OH
```

1-propanol (alcool propilic) | 2-propanol (alcool izopropilic)

Exemplu: $C_4H_{10}O$



1-butanol (alcool n-butilic) — 2-butanol (alcool sec-butilic)

Proprietăţi fizice

Proprietățile fizice ale alcoolilor sunt determinate de structura alcoolilor. Prezența atomului de oxigen, puternic electronegativ, determină polarizarea moleculelor de alcool, deci alcoolii au *molecule polare.*

Stare de agregare

Metanolul, etanolul și glicerina sunt lichizi.

Solubilitatea în apă

Metanolul, etanolul și glicerina sunt solubili în apă, deoarece între grupele hidroxil polare și moleculele de apă, polare, se stabilesc interacții de hidrogen. Acești alcooli sunt miscibili cu apa, formează amestecuri omogene.

Solubilitatea alcoolilor scade cu creșterea catenei și crește cu numărul grupelor hidroxil.

Puncte de fierbere

Alcoolii au temperaturi de fierbere mai ridicate decât hidrocarburile corespunzătoare și alte substanțe organice, deoarece între moleculele polare ale alcoolilor se stabilesc legături de hidrogen (pentru ruperea acestor legături este necesară energie termică suplimentară).

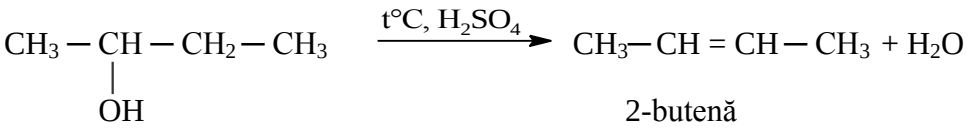
p.f. C_2H_6 < p.f. C_2H_5—Cl < p.f. C_2H_5—NH_2 < p.f. CH_3— OH
- 89ºC +12ºC +16,6ºC + 65ºC

Punctele de fierbere cresc cu masa moleculară și cu numărul grupelor hidroxil, -OH. Punctele de fierbere ale metanolului, etanolului și glicerinei cresc în ordinea:

p.f. metanol < p.f. etanol < p.f. glicerină
+ 65ºC +78ºC + 290ºC

Proprietăţi chimice

1. Deshidratarea 2-butanolului, este reacția de eliminare a apei, în prezență de acid sulfuric la cald. Eliminarea apei respectă *regula lui Zaițev*: se elimină grupa hidroxil și hidrogenul de la atomul de carbon cel mai substituit (cel mai sărac).



2-butanol — 2-butenă

2. Arderea metanolului (combustia)

$$CH_3-OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

Metanolul are putere calorică mare, de aceea poate fi folosit drept combustibil.

Puterea calorică $q = \frac{Q}{m(kg)}$

3. Fermentația acetică (oxidarea fermentativă) are loc în prezența oxigenului molecular din aer. Alcoolul etilic din vin este oxidat la acid acetic datorită unei enzime – *bacterium aceti*.

$$CH_3-CH_2-OH + O_2 \xrightarrow{enzime} CH_3-COOH + H_2O$$

4. Oxidarea etanolului are loc în funcție de agentul oxidant folosit:

- *Oxidarea blândă* cu dicromat de potasiu în soluție de acid sulfuric, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.
- Se formează etanal (aldehida acetică), cu miros de mere verzi.

Coeficienții stoechiometrici ai ecuațiilor chimice se stabilesc făcând *bilanțul atomilor* participanți sau prin *metoda redox.*

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3-CH_2-OH} + [O] \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/\,H_2SO_4} \underset{\text{etanal}}{CH_3-CH=O} + H_2O \quad \Big| \cdot 3$$

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O] \quad \Big|$$

Se face bilanțul atomilor de oxigen atomic, [O] și se scrie ecuația reacției:

$$\underset{\text{portocaliu}}{3C_2H_5-OH} + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{etanal}}{3CH_3-CH=O} + K_2SO_4 + \underset{\text{verde}}{Cr_2(SO_4)_3} + 7H_2O$$

Metoda redox:

$$3CH_3-\overset{-1}{C}H_2-OH + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3-\overset{+1}{C}H=O + K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$C^{-1} \xrightarrow{-2e^-} C^{+1} \text{ proces de oxidare, agent reducător} \quad \Big| \cdot 3$$

$$2Cr^{+6} \xrightarrow{+6e^-} 2Cr^{+3} \text{ proces de reducere, agent oxidant}$$

Etanolul este agent reducător, iar dicromatul de potasiu este agent oxidant. Reacția de oxidare a etanolului cu dicromat de potasiu în soluție de acid sulfuric stă la baza testului de alcoolemie.

Culoarea *portocalie* dată de ionul $Cr_2O_7^{2-}$ se schimbă în *verde* datorită ionului Cr^{3+} din $Cr_2(SO_4)_3$.

- *Oxidarea energică* cu permanganat de potasiu în soluție de acid sulfuric, $KMnO_4/H_2SO_4$.
- Se formează acid etanoic (acetic), cu miros înțepător, de oțet.

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3-CH_2-OH} + 2[O] \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4} \underset{\text{acid acetic}}{CH_3-COOH} + H_2O \quad \Big| \cdot 5$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O] \quad \Big| \cdot 2$$

Se face bilanțul atomilor de oxigen atomic, [O] și se scrie ecuația reacției:

$$5C_2H_5-OH + \underset{\text{violet}}{4KMnO_4} + 6H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{acid acetic}}{5CH_3-COOH} + 2K_2SO_4 + \underset{\text{incolor}}{4MnSO_4} + 11H_2O$$

Metoda redox:

$$5CH_3-\overset{-1}{C}H_2-OH + 4K\overset{+7}{M}nO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3-\overset{+3}{C}OOH + 2K_2SO_4 + 4\overset{+2}{M}nSO_4 + 11H_2O$$

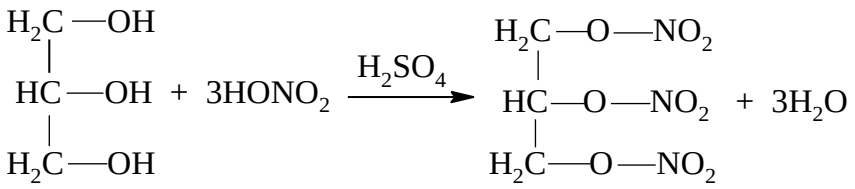
$C^{-1} \xrightarrow{-4e^-} C^{+3}$ proces de oxidare , agent reducător $\Big| \cdot 5$

$Mn^{+7} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{+2}$ proces de reducere, agent oxidant $\Big| \cdot 4$

Etanolul este agent reducător, iar permanganatul de potasiu este agent oxidant. Culoarea *violetă* dată de ionul permanganat MnO_4^- devine *aproape incoloră*, datorită ionului Mn^{2+} din $MnSO_4$.

5. Nitrarea glicerinei cu amestec sulfonitric, conduce la *trinitrat de glicerină.*

- Este o reacție de esterificare, deci trinitratul de glicerină este un ester.



glicerina trinitrat de glicerină (TNG)

Se folosește la obținerea dinamitei, iar sub denumirea de nitroglicerină este folosit și ca medicament, în boli de inimă.

Trinitratul de glicerină este un lichid uleios incolor, care explodează foarte ușor. Pentru a împiedica explozia sa, sub acțiunea unor șocuri, lovituri, trinitratul de glicerină se amestecă cu un material anorganic inert, kieselgur și se obține *dinamita*.

Dinamita a fost inventată de chimistul suedez *Alfred Bernhard Nobel,* în anul 1867.

Acțiunea biologică a etanolului

Efectele fiziologice determinate de prezența alcoolului etilic în organism, sunt:

- Are acțiune depresivă și anestezică, deoarece acționează la nivelul membranelor celulelor nervoase, la fel ca și medicamentele cu acțiune sedativă și tranchilizantă;
- Provoacă dilatarea vaselor de sânge, crește fluxul de sânge prin vasele capilare și apare senzația de căldură;
- Inhibă producerea de hormoni antidiuretici (vasopresina) care determină deshidratarea organismului;
- Prin metabolizarea lui în ficat se obține un produs toxic, etanalul sau aldehida acetică, care produce îmbolnăvirea ficatului (ciroza) și chiar distrugerea lui.

Utilizări

Metanolul

Este materie primă pentru obținerea maselor plastice, coloranți, rășini sintetice;
Se folosește mai rar ca solvent și combustibil, fiind toxic.

Etanolul

Dezinfectant sub denumirea de spirt medicinal sau sanitar;
Obținerea băuturilor alcoolice și esențelor;
Obținerea parfumurilor și a unor medicamente;
Combustibil, în spirtierele folosite în unele laboratoare.

Glicerina

Obținerea unor soluții farmaceutice și prodese cosmetice;
Se adaugă în unele mase plastice, pentru a le păstra plasticitatea, se utilizează ca lichid în unele termometre;
Obținerea trinitatului de glicerină.

Aplicații – alcooli

I. Identificați formulele moleculare și structurale ale următorilor alcooli:

1. Alcoolul monohidroxilic saturat secundar conține 60%C;

2. Alcoolul ce conține în procente de masă: 52,17%C, 13.04%H și are densitatea în raport cu hidrogenul egală cu 23;

3. Triolul cu raportul de masă C:H:O = 9:2:12;

4. Alcoolul monohidroxilic saturat secundar cu raportul masic de combinare C:O = 3.

Rezolvare:

1. Formula generală $C_nH_{2n+2}O$

$\mu C_nH_{2n+2}O = 14n + 18$ g/mol

14n + 18 g alcool.....12n g C

100 g alcool.....60 g C

n = 3, formula moleculară C_3H_8O, formula structurală $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

2. Se calculează procentul masic de oxigen;

%O = 100 – (52,17 + 13,04) = 34,79

C= 52,17 : 12 = 4,34 atomi gram | : 2,17 — 2 atomi C

H = 13,04 atomi gram — 6 atomi H

O = 34,79 : 16 = 2,17 atomi gram — 1 atom O ⇒ f. brută C_2H_6O

$d_{H_2} = \frac{\mu}{\mu H_2}$, μ = 23·2 = 46 g/mol

F. moleculară (C_2H_6O) n = 46, n = 1 ⇒ C_2H_6O

3. Se împart masele din raport la masele atomice corespunzătoare și apoi la rezultatul cel mai mic.

C = 9 : 12 = 0,75 atomi gram | : 0,75 — 1 atom C

H = 2 atomi gram — 2,6(6) atomi H

O = 12 : 16 = 0,75 atomi gram — 1 atom O f. brută $CH_{2.66}O$

Triolul conține 3 grupe hidroxil, - OH, deci trei atomi de O.

F. moleculară ($CH_{2.66}O$) n , n = 3, $C_3H_8O_3$

F. structurală $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$

4. Se face raportul maselor C și O din formula generală $C_nH_{2n+2}O$;

$\frac{mC}{mO} = \frac{12n}{16}$, $\frac{12n}{16} = 3$, $n = 4$, formula moleculară $C_4H_{10}O$

Formula structurală $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 2-butanol

II.1. Comparaţi punctul de fierbere al glicerinei cu cel al metanolului. Explicaţi răspunsul.

2. Comparaţi punctul de fierbere al etanolului cu cel al etanului. Explicaţi răspunsul.

3. Comparaţi solubilitatea în apă a glicerinei cu solubilitatea în apă a alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon. Argumentați răspunsul.

Rezolvare:

1. p.f. glicerină > p.f. metanol

Punctele de fierbere ale alcoolilor cresc cu masa moleculară și cu numărul grupelor hidroxil.

2. p.f. etanol > p.f. etan

Între moleculele polare ale etanolului se stabilesc legături de hidrogen, iar între moleculele nepolare ale etanului se stabilesc forțe van der Waals de dispersie.

Tăria acestor interacții scade în ordinea:

legătura de hidrogen > forțe van der Waals de dispersie.

3. Glicerina este solubilă în apă, iar propanul este insolubil în apă.

Între grupele hidroxil polare ale glicerinei și moleculele polare ale apei se stabilesc legături de hidrogen. Propanul are molecule nepolare, deci se dizolvă în solvenți nepolari.

III. Un alcool monohidroxilic saturat secundar, conține 21,62%O, procente masice.

1. Determinați formula moleculară și structurală a alcoolului.

2. Scrieți reacția de deshidratare a alcoolului identificat.

3. Calculați volumul de alchenă obținut stoechiometric, în c.n, dacă se folosesc 500 mL alcool cu densitatea, ρ = 0,8 g/mL.

Rezolvare:

1. Formula generală $C_nH_{2n+2}O$

$\mu C_nH_{2n+2}O = 14n + 18$ g/mol

14n + 18 g alcool.....16 g O

100 g alcool.....21,62 g O

n = 4, formula moleculară $C_4H_{10}O$, formula structurală $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

2. $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{t°C,\ H_2SO_4} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O$

3. $\rho = \dfrac{m}{V} \Rightarrow m = 500\ \text{mL} \cdot 0{,}8\ \text{g/mL} = 400$ g 2-butanol

$\mu C_4H_{10}O = 74$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{400}{74}$ = 5,4 moli 2-butanol $\Rightarrow$ 5,4 moli 2-butenă, V= 5,4·22,4 =121 L

IV. Alcoolii au putere calorică mare și dau prin ardere produși nepoluanți. Prețul ridicat al proceselor de obținere împiedică folosirea în prezent a alcoolilor drept combustibili, la scară largă.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de ardere a alcoolului metilic.

2. Calculaţi volumul de CO_2 (c.n.) rezultat stoechiometric prin arderea a 64 kg alcool metilic.

3. Ce volum de aer, cu 20% O_2, se folosește pentru ardere (c.n.) ?

4. Ce cantitate de căldură se degajă la arderea metanolului, dacă puterea calorică a metanolului este 5300 kcal/kg.

Rezolvare:

1. $CH_3-OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$

2. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{64}{32}$ = 2 kmoli alcool metilic $\Rightarrow$ 2 kmoli CO_2, V = 2·22,4 = 44,8 m^3

μCH_3OH = 32 kg/kmol

3. Se calculează volumul de oxigen pe reacție și apoi volumul de aer.

$\frac{2}{1} = \frac{x}{3/2}$, x = 3 kmoli O_2, V = 3·22,4 = 67,2 m^3 O_2

Vaer = 5 · 67,2 = 336 m^3

4. $q = \frac{Q}{m(kg)}$ $\Rightarrow$ Q = 5300 kcal/kg · 64 kg = 339200 kcal

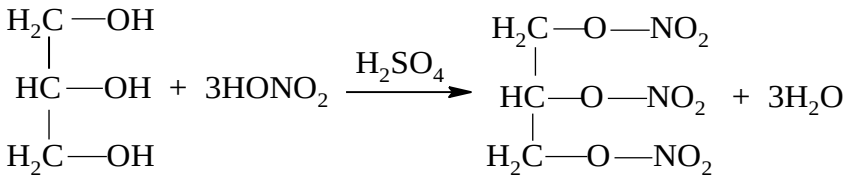
V. Dinamita se obţine prin amestecarea trinitratului de glicerină cu un material anorganic inert, numit kieselgur.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de nitrare a glicerinei.

2. Calculaţi masa de glicerină ce reacţionează cu 200 mL soluţie de acid azotic de concentraţie 3*M*.

3. Calculați masa de trinitrat de glicerină obținută cu randamentul 80%.

Rezolvare:



2. $\mu C_3H_8O_3$ = 92 g/mol

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$ $\Rightarrow$ $\upsilon = 0,2 \cdot 3 = 0,6$ moli HNO_3

$\frac{x}{1} = \frac{0,6}{3}$ $\Rightarrow$ $x = 0,2$ moli glicerină, $m = 0,2 \cdot 92 = 18,4$ g glicerină

3. 0,2 moli glicerină $\Rightarrow$ 0,2 moli trinitrat de glicerină

$\mu C_3H_5O_9N_3 = 227$ g/mol, $m = 0,2 \cdot 227 = 45,4$ g trinitrat de glicerină (C_t)

$C_p = \frac{45,4 \cdot 80}{100} = 36,32$ g

VI. Oxidarea fermentativă a alcoolului etilic se cunoaște sub denumirea de oțețirea vinului.
Determinați masa de acid acetic pur care se obține dintr-un litru de vin de 12°, densitatea etanolului fiind, $\rho = 0,8$ g/mL.

Rezolvare:
Gradele alcoolice reprezintă concentrația de etanol din vin, în procente de volum, c = 12%.

$c = \frac{Valcool}{Vvin} \cdot 100$ sau 100 mL vin.....12 mL alcool etilic

$Vvin = 1$ L $= 1000$ mL

$Valcool = \frac{1000 \cdot 12}{100} = 120$ mL alcool etilic

$\rho = \frac{m}{V}$ $\Rightarrow$ $m = 120$ mL $\cdot$ 0,8 g/mL = 96 g alcool etilic

$\mu C_2H_6O = 46$ g/mol, $\mu C_2H_4O_2 = 60$ g/mol

$$CH_3-CH_2-OH + O_2 \xrightarrow{\text{enzime}} CH_3-COOH + H_2O$$

$\frac{96}{46} = \frac{x}{60}$, $x = 125,22$ g acid acetic

VII. Se oxidează 0,5 moli de etanol cu soluție de $KMnO_4$ de concentrație 2M, în prezență de acid sulfuric.

1. Scrieți ecuația reacției chimice și precizați agentul oxidant și reducător;
2. Care este raportul molar $C_2H_6O : KMnO_4 : H_2SO_4$;
3. Calculați volumul de soluție de $KMnO_4$ folosit în reacție;
4. Calculați masa de acid acetic obținută în reacție.

Rezolvare:
1. $5CH_3-CH_2-OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3-COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$
Agent reducător - CH_3-CH_2-OH (vezi metoda redox)
Agent oxidant - $KMnO_4$

2. Raportul molar este 5 : 4 : 6.

3. $\frac{0,5}{5} = \frac{x}{4}$, $x = 0,4$ moli $KMnO_4$

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S} \Rightarrow V_S = \frac{0,4}{2} = 0,2$ L $KMnO_4$

4. $\frac{0,5}{5} = \frac{x}{5}$, $x = 0,5$ moli acid acetic, m = 0,5·60 = 30 g acid acetic

VIII. Asociați numărul de ordine al denumirii compusului organic din coloana A cu litera din coloana B, corespunzătoare unei utilizări a acestuia**.** Fiecărei cifre din coloana A îi corespunde o singură literă din coloana B.

A	**B**
1. trinitrat de glicerină	**a.** insecticid
2. triclorometan	**b.** sudarea metalelor
3. naftalina	**c.** obținerea săpunului
4. etanol	**d.** anestezic
5. etina	**e.** explozibil
	f. băuturi alcoolice

Rezolvare: 1- e, 2- d, 3- a, 4- f, 5- b

IX. Asociați numărul de ordine al formulelor reactanţilor din coloana A cu litera din coloana B, corespunzătoare denumirii produsului organic rezultat din reacţie. Fiecărei cifre din coloana A îi corespunde o singură literă din coloana B.

A	**B**
1. $C_{10}H_8 + HNO_3 / H_2SO_4 \longrightarrow$	**a)** etanal
2. $CH_3–CH_2–OH + K_2Cr_2O_7 / H^+ \longrightarrow$	**b)** clorobenzen
3. $C_6H_6 + Cl_2 / FeCl_3 \longrightarrow$	**c)** α - nitronaftalina
4. $CH_2 = CH–CH_3 + H_2O / H^+ \longrightarrow$	**d)** 2- propanol
5. $CH_3– CH_2– OH + O_2 \xrightarrow{\text{enzime}}$	**e)** β -nitronaftalina
	f) acid acetic

Rezolvare: 1- c, 2- a, 3- b, 4- d , 5- f

10. ACIZI CARBOXILICI

Conținuturi:

- ✓ Formule de structură
- ✓ Izomerie de catenă şi de poziţie
- ✓ Proprietăţi fizice (stare de agregare, solubilitate, puncte de fierbere)
- ✓ Proprietăţi chimice:
  - o Reacții cu metalele reactive
  - o Reacții cu oxizi metalici
  - o Reacții cu hidroxizi alcalini
  - o Reacții cu carbonați
  - o Reacția cu alcooli
  - o Esterificarea acidului salicilic,
  - o Hidroliza acidului acetilsalicilic

Acizii carboxilici sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa funcțională trivalentă carboxil, - COOH.

Denumire, formule de structură

- ❖ Acizi monocarboxilici aciclici saturați

Acid metanoic (acid formic) H─ COOH

Acid etanoic (acid acetic) CH_3─ COOH

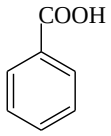
Acid propanoic (acid propionic) CH_3─ CH_2 ─ COOH

- ❖ Acizi monocarboxilici aciclici nesaturați

Acid propenoic (acid acrilic) CH_2 = CH─ COOH

- ❖ Acizi monocarboxilici aromatici

Acid benzencarboxilic (acid benzoic) C_6H_5─ COOH sau



- ❖ Acizi dicarboxilici saturați

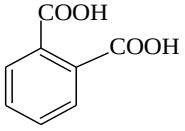
Acid etandioic (acid oxalic) HOOC ─ COOH

Acid propandioic (acid malonic) HOOC ─ CH_2 ─ COOH

- ❖ Acizi dicarboxilici nesaturați

Acid 2-butendioic HOOC─ CH= CH─ COOH

- ❖ Acizi dicarboxilici aromatici



Acid 1,2-benzendicarboxilic (acid orto-ftalic)

Formula generală a acizilor alifatici monocarboxilici saturați:

$C_nH_{2n+1}COOH$ sau **$C_nH_{2n}O_2$**

Izomeria acizilor

1. Izomeria de catenă, apare la acizii alifatici cu $n \geq 4$.

Exemplu: $C_4H_8O_2$

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ $\qquad$ $CH_3 - CH(CH_3) - COOH$

acid butanoic (ac. butiric) $\qquad$ acid 2-metilpropanoic (ac. izobutiric)

2. Izomeria de poziție, apare la acizii policarboxilici.

Exemplu: acizii orto-ftalic, meta-ftalic și para-ftalic sunt izomeri de poziție;

3. Izomerie optică, se întâlnește la acizii cu atomi de carbon asimetrici.

Proprietăți fizice

Diferența de electronegativitate dintre atomii de C, O și H, ce intră în componența grupei carboxil, determină polarizarea grupelor carboxil (acizii au molecule polare).

Stare de agregare

Acizii inferiori sunt lichizi, iar cei superiori și aromatici sunt solizi.

Puncte de topire și fierbere

Acizii carboxilici au temperaturi de fierbere și topire mai ridicate decât ale unor compuși organici cu același număr de atomi de carbon, deoarece între moleculele polare ale acizilor se stabilesc legături de hidrogen puternice, rezultând asociații numite dimeri.

Ex: p.f.CH_3-OH < p.f.$H-COOH$ sau p.f.CH_3-CH_2-OH < p.f.CH_3-COOH

+65ºC $\qquad$ +100,5ºC $\qquad$ +78ºC $\qquad$ +118 ºC

Temperaturile de fierbere și topire cresc cu masele moleculare.

Solubilitatea

Acizii carboxilici inferiori sunt solubili în apă, deoarece între grupele carboxil polare și moleculele de apă se stabilesc legături de hidrogen.

Solubilitatea în apă scade cu creșterea numărului de atomi de carbon (masa moleculară).

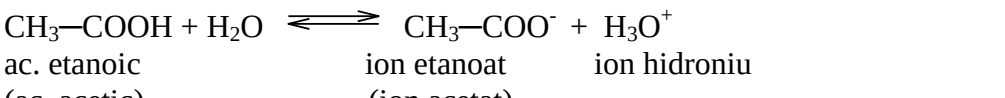
Proprietăți chimice

Caracterul acid este proprietatea acizilor de a ceda protoni (H^+) din grupa carboxil.

- Este determinat de polarizarea grupei carboxil;
- Se manifestă în reacțiile cu apa, metalele active, oxizi metalici, hidroxizi și săruri ale unor acizi mai slabi (carbonați, fenoxizi, alcoxizi, etc.).

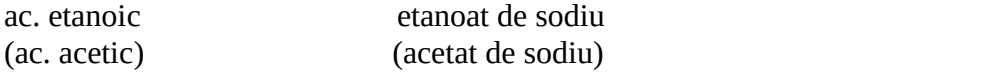
1. Ionizarea acizilor are loc la dizolvarea acizilor în apă.

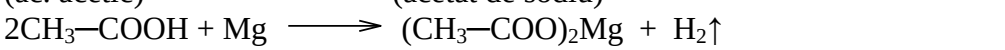
- Este o reacție reversibilă, deoarece acizii carboxilici sunt acizi slabi;
- Soluțiile obținute au caracter acid, colorează soluțiile de indicatori: înroșesc turnesolul și metiloranjul.



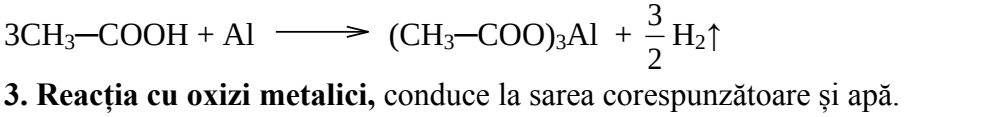
2. Reacția cu metalele active (situate înaintea hidrogenului în seria de activitate Beketov – Volta), conduce la sarea corespunzătoare și hidrogen.

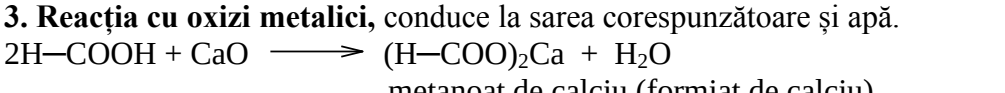
- ❖ Reacționează metalele: Na, K (monovalente), Ca, Mg, Ba, Zn (divalente), Al (trivalent);
- ❖ Nu reacționează metalele: Cu, Hg, Ag, Au.





3. Reacția cu oxizi metalici, conduce la sarea corespunzătoare și apă.

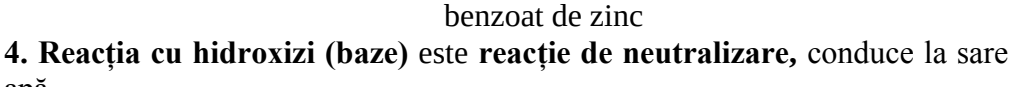


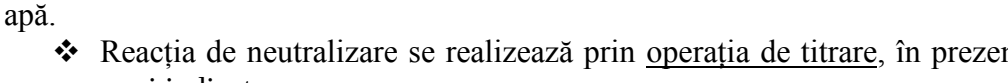


4. Reacția cu hidroxizi (baze) este **reacție de neutralizare,** conduce la sare și apă.

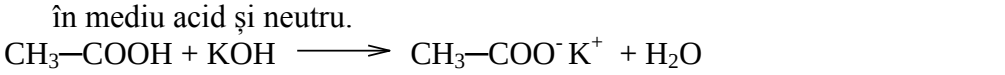
- ❖ Reacția de neutralizare se realizează prin <u>operația de titrare</u>, în prezența unui indicator;

Exemplu: fenolftaleina este colorată roșu-carmin în mediu bazic și incoloră în mediu acid și neutru.



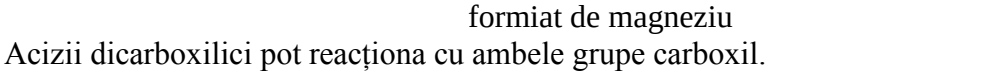


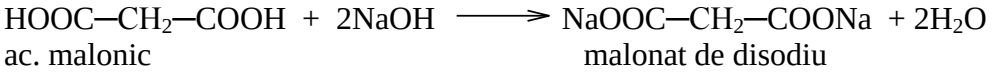
Acizii dicarboxilici pot reacționa cu ambele grupe carboxil.



5. Reacția cu carbonați conduce la sarea corespunzătoare, apă și dioxid de carbon.

- ❖ Acizii carboxilici deplasează acizii slabi, exemplu acidul carbonic, din sărurile lor;
- ❖ Este reacția de recunoaștere a acizilor carboxilici, are loc cu <u>efervescență</u> datorită degajării dioxidului de carbon.



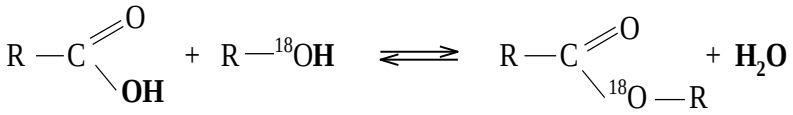


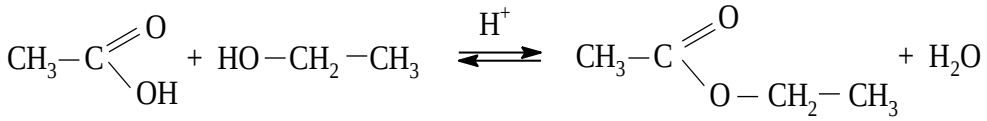
carbonat de calciu

6. Reacția de esterificare este reacția dintre un acid și un alcool cu formare de ester și apă.

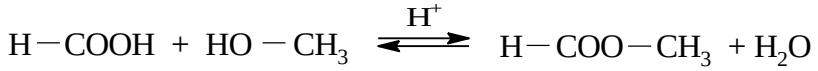
- Este o reacție reversibilă și are loc la încălzire în prezența unui acid tare (HCl, H_2SO_4).
- Mecanismul reacției arată că apa formată în reacție provine din grupa hidroxil (–OH) din acid și hidrogenul din alcool.

La esterificarea unui acid cu un alcool având oxigen marcat cu izotopul ^{18}O, esterul format conține oxigenul marcat. Astfel, s-a dovedit că eliminarea apei se face între grupa hidroxil a acidului și atomul de hidrogen din grupa hidroxil a alcoolului.

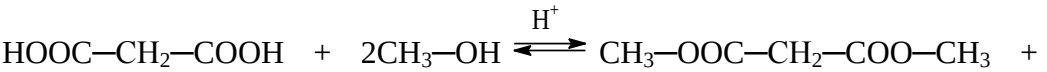




ac. etanoic (ac. acetic) — etanol (alc. etilic) — etanoat de etil (acetat de etil)



ac. metanoic (ac. formic) — metanol (alc. metilic) — metanoat de metil (formiat de metil)



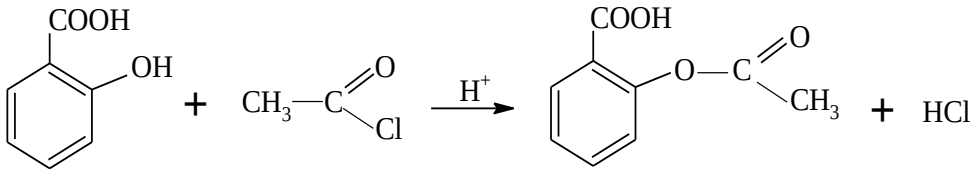
ac. malonic — malonat de dimetil

Esterii sunt substanțe cu miros plăcut care contribuie la aroma fructelor și parfumul florilor. Se găsesc în natură sub formă de grăsimi și uleiuri. Sunt insolubili în apă, dar solubili în solvenți organici.

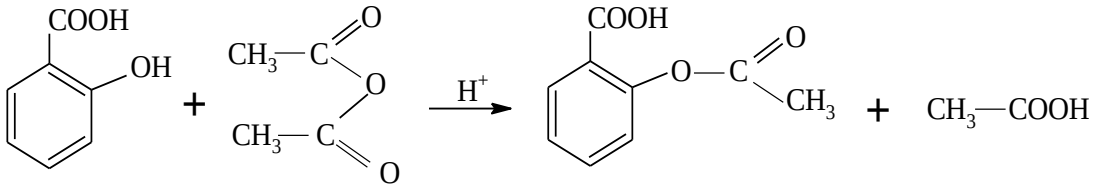
Esterii sunt izomeri de funcțiune cu acizii carboxilici, au aceeași formulă moleculară.

Formulă generală a monoesterilor alifatici saturați este aceeași cu cea a acizilor alifatici monocarboxilici saturați $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$.

7. Esterificarea acidului salicilic, cu derivați funcționali ai acizilor carboxilici, are loc la grupa hidroxil.

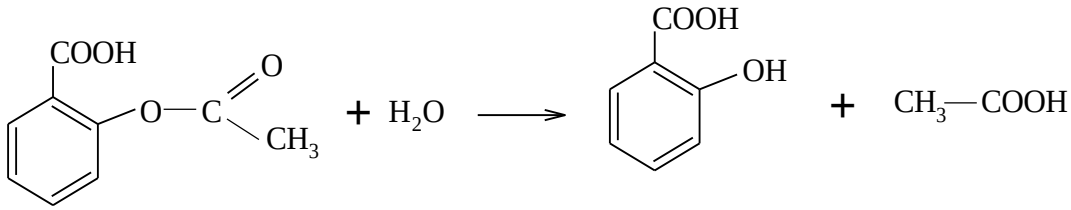


ac. o-hidroxibenzoic (ac. salicilic) clorură de acetil ac. acetilsalicilic (aspirina)



ac. o-hidroxibenzoic (ac. salicilic) anhidridă acetică ac. acetilsalicilic (aspirina)

8. Hidroliza acidului acetil salicilic conduce la acid salicilic și acid acetic.



ac. acetilsalicilic (aspirina) ac. salicilic ac. acetic

În organism are loc *hidroliza enzimatică* a aspirinei, în prezența unei enzime care acționează specific asupra grupei ester a aspirinei.

Proprietățile aspirinei:

- Analgezic – înlătură durerea;
- Antiinflamator – indicată în afecțiuni articulare inflamatorii acute;
- Antitermic (antipiretic) – reduce febra;
- Antiagregant plachetar – previne coagularea sângelui în artere și vene.
- Antitumoral – previne cancerul de colon.

<u>Utilizări</u>

Acid formic — În industria textilă ca mordant; În tăbăcărie pentru decalcifierea pieilor;

Acid acetic — În alimentație ca oțet (3-9%), la obținerea aspirinei, a mătăsii acetat, a adezivilor, a

Aplicații – acizi carboxilici

I. Un acid monocarboxilic saturat conține 58,82%C.

1. Determinați formula moleculară a acidului;

2. Scrieți și denumiți doi izomeri de catenă cu formula identificată.

Rezolvare:

1. Formula generală $C_nH_{2n}O_2$

$\mu C_nH_{2n}O_2 = 14n + 32$

14n + 32.....12n g C

100.....58,82 g C, n = 5, $C_5H_{10}O_2$

2. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ $\qquad$ $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

ac. pentanoic $\qquad$ ac. 2-metilbutanoic

II. Acidul formic se găsește în acele verzi ale pinilor și ale brazilor, în frunzele urzicilor și în secrețiile furnicilor roșii.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei acidului formic cu magneziu.

2. Calculaţi volumul de hidrogen (c.n.) degajat în reacţia totală a 200 g acid formic de puritate 92% cu magneziu.

Rezolvare:

1. $2H-COOH + Mg \longrightarrow (H-COO)_2Mg + H_2\uparrow$

2. $mp = \frac{92 \cdot 200}{100} = 184$ g, $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{184}{46} = 4$ moli ac.formic $\Rightarrow$ 2 moli H_2

$V = 2 \cdot 22,4 = 44,8$ L H_2

III. O probă de acid benzoic cu masa de 10 g reacționează cu 20 g soluție de NaOH de concentrație 10%. Știind că impuritățile nu reacționează cu NaOH, să se determine puritatea acidului benzoic.

Rezolvare:

$C_6H_5-COOH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-COONa + H_2O$

$\mu C_7H_6O_2 = 122$ g/mol $\qquad$ $\mu NaOH = 40$ g/mol

$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$, $m_d = \frac{10 \cdot 20}{100} = 2$ g NaOH,

$\upsilon = \frac{2}{40} = 0,05$ moli NaOH

$\Rightarrow$ 0,05 moli ac. benzoic, $m = 0,05 \cdot 122 = 6,1$ g ac. benzoic (m_p)

$m_i = 10$ g

$p = \frac{m_p}{m_i} \cdot 100$, $p = \frac{6,1 \cdot 100}{10} = 61\%$

IV. Se dă schema de reacţii chimice:

$A + KMnO_4/H^+ \longrightarrow B$

$B + C_2H_5OH \rightleftharpoons C + H_2O$

1. Ştiind că C este monoester cu 31,37% oxigen, procente masice şi A este un alcool monohidroxilic primar saturat, determinaţi formula de structură a esterului C.

2. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor conform schemei;

3. Calculați masa (g) de compus A necesară obținerii a 1,02 kg de ester C.

Rezolvare:

1. Formula generală ester $C_nH_{2n}O_2$

$\mu C_nH_{2n}O_2 = 14n + 32$

14n + 32.....32 g O

100.....31,37 g O, n = 5, $C_5H_{10}O_2$

B – ac. monocarboxilic

$R – COOH + CH_3– CH_2– OH \rightleftharpoons R – COO– CH_2– CH_3 + H_2O$

Esterul $R – COO– CH_2– CH_3$ are formula moleculară $C_5H_{10}O_2$

Radicalul R, conține 2 atomi de carbon, R este $CH_3– CH_2–$

B este $CH_3– CH_2– COOH$, ac propanoic

A este alcoolul, $CH_3– CH_2– CH_2– OH$, alcool propilic (1- propanol)

C este esterul $CH_3– CH_2– COO– CH_2– CH_3$, propanoat de etil

2. $5CH_3– CH_2– CH_2– OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3– CH_2– COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$

$CH_3–CH_2–COOH + CH_3–CH_2–OH \rightleftharpoons CH_3–CH_2–COO–CH_2–CH_3 + H_2O$

3. $\mu C_5H_{10}O_2 = 102$ g/mol $\mu C_3H_8O = 60$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{1020g}{102g/mol} = 10$ moli ester, $\frac{x}{1} = \frac{10}{1}$, $x = 10$ moli ac. propanoic

$\frac{y}{5} = \frac{10}{5}$, $y = 10$ moli alcool, m = 10·60 = 600 g alcool propilic

V. Acizii carboxilici se dizolvă în hidroxizi alcalini, formând săruri complet ionizate în soluție apoasă. Peste 200 mL soluţie de acid acetic se adaugă 100 mL soluţie de hidroxid de potasiu de concentraţie $C_M = 2$ mol/L.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei acidului acetic cu soluţie de hidroxid de potasiu.

2. Calculaţi concentraţia molară a soluţiei de acid acetic.

Rezolvare:

1. $CH_3– COOH + KOH \longrightarrow CH_3– COOK + H_2O$

2. $C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 2·0,1 = 0,2$ moli KOH $\Rightarrow$ 0,2 moli ac. acetic

$C_M = 0,2 / 0,2 = 1$ mol/L

VI. Acidul benzoic se găsește în unele rășini vegetale (smirnă, tămâie).

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a benzoatului de etil din acidul benzoic şi alcoolul corespunzător, în mediu acid.

2. Calculaţi masa (g) de acid benzoic de puritate 80%, care se consumă stoechiometric în reacţia cu 2 kmoli de etanol.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. $C_6H_5-COOH + CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons C_6H_5-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

2. 2 kmoli etanol $\Rightarrow$ 2 kmoli ac. benzoic

m = 2·122 = 244 kg ac. benzoic (m_p)

$m_i = \frac{244 \cdot 100}{80}$ = 305 kg = 305000 g ac. benzoic

VII. Acidul butanoic se găsește în untul din lapte de vacă.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a butanoatului de etil din acidul butanoic şi alcoolul corespunzător.

2. Calculaţi masa de butanoat de etil care se obţine din reacţia a 9,2 g alcool etilic cu acid butanoic, dacă randamentul reacţiei este de 66,66%.

<u>*Rezolvare:*</u>

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons$
$CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

2. μC_2H_6O = 46 g/mol $\mu C_6H_{12}O_2$ = 116 g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{9,2}{46}$ = 0,2 moli etanol $\Rightarrow$ 0,2 moli butanoat de etil, m = 0,2·116 =23,2 g

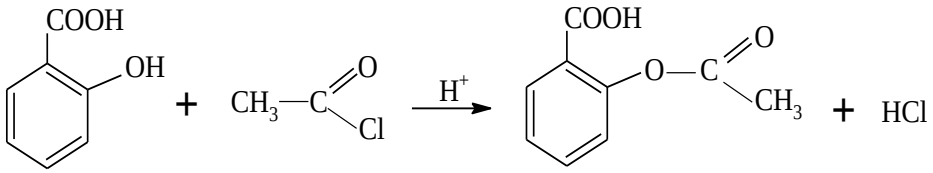
$Cp = \frac{23,2 \cdot 66,6}{100}$ = 15,45 g butanoat de etil

VIII. Acidul acetilsalicilic este substanța activă din numeroase medicamente cu proprietăți analgezice și antiinflamatorii. Un comprimat de aspirină tamponată conține 0,85 g excipienți, 0,15 g gluconat de calciu și 0,5 g acid acetilsalicilic.

1. Scrieți ecuația reacției de esterificare a acidului salicilic cu clorura de acetil.

2. Calculați masa de acid salicilic necesară obținerii a 100 comprimate de aspirină.

<u>*Rezolvare:*</u>



2. 100 comprimate conțin, 50 g acid acetilsalicilic.
$\mu C_7H_6O_3 = 138$ g/mol $\mu C_9H_8O_4 = 180$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{50}{180} = 0{,}27(7)$ moli ac. acetilsalicilic $\Rightarrow$ 0,27(7) moli ac. salicilic

m = 0,27(7) · 138 = 38,33 g ac. salicilic

IX. O cantitate de 200 mL soluție de acid propanoic de concentrație $C_M = 2$ mol/L, reacționează cu 9,2 g metal monovalent.

1. Identificați metalul monovalent.

2. Calculați volumul de hidrogen degajat, măsurat la 2 atm. și 27°C.

Rezolvare:

1. $CH_3-CH_2-COOH + M \longrightarrow CH_3-CH_2-COOM + \frac{1}{2}H_2$

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 2 \cdot 0{,}2 = 0{,}4$ moli acid propanoic

$\frac{0{,}4}{1} = \frac{9{,}2}{\mu}$, $\mu = 23$ g/mol, metalul este Na.

2. $\frac{0{,}4}{1} = \frac{x}{0{,}5}$ **,** x = 0,2 moli H_2

$PV = \nu RT$ **,** T = 273 + 27 = 300 K, $R = 0{,}082$ L· atm /mol·K

$V = \frac{\nu RT}{P} = \frac{0.2 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{2} = 2{,}46$ L H_2

X. Acidul arahidonic este un acid gras esenţial cu următoarea formulă de structură: $CH_3 - (CH_2)_4 - (CH = CH - CH_2)_4 - (CH_2)_2 - COOH$.

Scrieți ecuațiile reacțiilor acidului arahidonic cu:

1. H_2/Ni
2. Cl_2/CCl_4
3. KOH
4. $NaHCO_3$

Rezolvare: vezi teorie

11. GRĂSIMI ȘI AGENȚI TENSIOACTIVI

Conținuturi:

- ✓ Stare naturală
- ✓ Proprietăți fizice
- ✓ Hidrogenarea grăsimilor
- ✓ Hidroliza grăsimilor
- ✓ Importanța grăsimilor
- ✓ Săpunuri și detergenți – acțiunea de spălare

Grăsimile sunt amestecuri naturale alcătuite în principal din trigliceride.

Trigliceridele (triacilgliceroli) sunt esteri simpli sau micști ai glicerinei (1,2,3-propantriol, glicerol) cu acizi grași saturați sau nesaturați.

Au formula generală:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R_1 \\ | \\ CH-O-CO-R_2 \\ | \\ CH_2-O-CO-R_3 \end{array}$$

R_1, R_2, R_3 sunt radicali identici sau diferiți

Acizii grași sunt acizi monocarboxilici, cu număr par de atomi de carbon (C_4 – C_{24}), cu catenă liniară, saturați sau nesaturați.

<u>*Acizi grași saturați:*</u> $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ sau $C_nH_{2n}O_2$

$CH_3-(CH_2)_2-COOH$ ac. butanoic (butiric)
$CH_3-(CH_2)_4-COOH$ ac. hexanoic (capronic)
$CH_3-(CH_2)_6-COOH$ ac. octanoic (caprilic)
$CH_3-(CH_2)_8-COOH$ ac. decanoic (caprinic)
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ ac. hexadecanoic (palmitic)
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ ac. octadecanoic (stearic)

<u>*Acizi grași nesaturați:*</u>

- *Mononesaturați,* conțin o legătură dublă;

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ac. 9-octadecenoic (oleic-izomer cis)

- *Polinesaturați,* conțin două sau mai multe legături duble;

$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ac. linolic

După natura resturilor de acizi grași pe care îi conțin în moleculă, grăsimile (trigliceridele) pot fi:

- Trigliceride simple, conțin resturi identice de acizi grași;
- Trigliceride mixte, conțin resturi diferite de acizi grași;

Stare naturală

Grăsimile se găsesc în semințele unor plante (floarea soarelui, in, ricin, soia), în unele fructe (măsline, cocos) și în țesutul adipos al animalelor. După extragere, grăsimile destinate consumului alimentar se supun rafinării, în scopul eliminării unor componente sau însușiri nedorite (miros neplăcut, culoare închisă).

Proprietăți fizice

1. Grăsimile sunt substanțe lichide, solide sau semisolide.

Grăsimile lichide (uleiuri) sunt de obicei *grăsimi nesaturate*, iar cele *solide* sunt de obicei *saturate.*

Catenele de acid gras saturat se înfășoară și se întrepătrund unele cu altele, precum și cu catenele moleculelor vecine și formează structuri compacte. Acest lucru explică de ce grăsimile saturate sunt solide la temperatura ambiantă.

Catenele nesaturate nu se întrepătrund și nu se așează compact, de aceea grăsimile nesaturate se găsesc în stare lichidă.

2. Grăsimile sunt insolubile în apă, deoarece nu conțin în moleculă atomi de hidrogen legați de atomi de oxigen și nu pot forma legături de hidrogen cu apa. Grăsimile sunt solubile în solvenți nepolari (CS_2, CCl_4, C_6H_6, C_7H_8, benzină), datorită catenelor nepolare din structura lor.

3. Se topesc într-un interval de temperatură, nu au punct de topire fix, fiind amestecuri complexe de trigliceride.

4. Grăsimile au densitatea mai mică decât a apei (plutesc pe apă), deoarece catenele nu sunt strâns legate și între ele rămân goluri de aer.

Proprietăți chimice

1. **Hidroliza grăsimilor**
   a) **În mediu acid (HCl, H_2SO_4) sau enzimatic,** grăsimile se transformă în glicerină (glicerol) și acizi grași. Reacția este reversibilă.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \end{array} + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + CH_3-(CH_2)_{16}-COOH + 2CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$$

1-stearil-2,3-dipalmitil-glicerol (stearo-dipalmitină) — glicerină — acid stearic, acid palmitic

Hidroliza enzimatică se produce în organismul animalelor, în timpul digestiei grăsimilor, în prezența enzimelor numite lipaze.

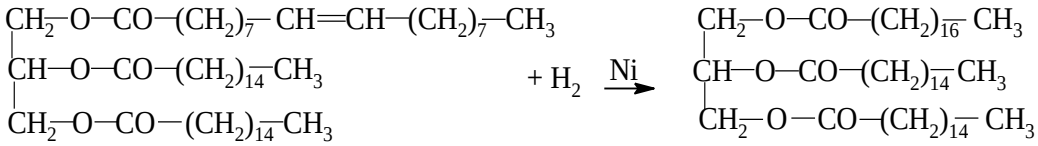
   b) **În mediu bazic (NaOH, KOH)** se mai numește saponificare și formează glicerină și săruri ale acizilor grași (săpunuri).

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + CH_3-(CH_2)_{16}-COONa + 2CH_3-(CH_2)_{14}-COONa$$

1-stearil-2,3-dipalmitil-glicerol (stearo-dipalmitină) — glicerină — stearat de sodiu, palmitat de sodiu (săpun)

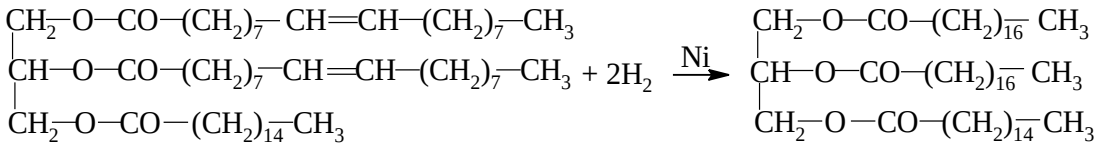
2. **Hidrogenarea grăsimilor lichide** este reacția de adiție a hidrogenului la legăturile duble din molecula lor, în prezența catalizatorilor, Ni, la temperatură și presiune.

Prin hidrogenare grăsimile lichide se transformă în grăsimi solide.



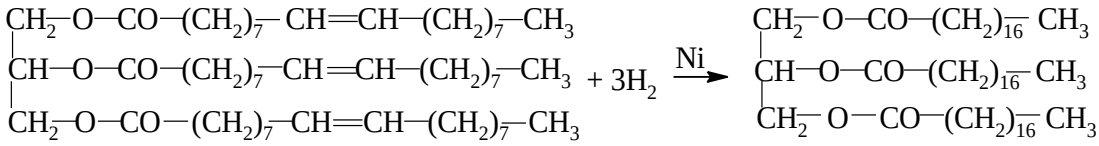
1-oleil-2,3-dipalmitil-glicerol (oleo–dipalmitina) (gliceridă nesaturată, lichidă)

1-stearil-2,3-dipalmitil-glicerol (stearo–dipalmitină) (gliceridă saturată, solidă)



dioleo–palmitina

distearo-palmitina



trioleina

tristearina

Aplicația reacției este transformarea grăsimilor lichide în grăsimi solide (obținerea margarinei din uleiuri). În locul termenului „margarină” se folosește adesea denumirea „grăsimi vegetale hidrogenate”.

Schematic se poate reprezenta:

Grăsime (trigliceridă) nesaturată + nH_2 ⟶ Grăsime (trigliceridă) saturată

unde ***n*** reprezintă numărul legăturilor duble din grăsime (resturi de acid oleic).

Rolul grăsimilor în organism

Grăsimile constituie unul din alimentele esențiale necesare organismului, fiind sursă de energie. Un gram de grăsime eliberează la oxidare în organism o cantitate de energie de 9,3 kcal.

Utilizări

Grăsimile se utilizează în alimentație, la obținerea săpunului, a unor preparate farmaceutice și cosmetice. Uleiurile sicative (in, tung) se folosesc la obținerea lacurilor și vopselelor.

Mase molare

μac.palmitic = 256 g/mol	μtripalmitina = 806 g/mol
μac.stearic = 284 g/mol	μtristearina = 890 g/mol
μac.oleic = 282 g/mol	μtrioleina = 884 g/mol

Aplicații – grăsimi și acizi grași

I. Acidul stearic este unul dintre acizii frecvent întâlniţi în grăsimile din corpul animalelor.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei acidului stearic cu soluţie de hidroxid de potasiu.

2. Calculaţi volumul de soluţie de hidroxid de potasiu de concentraţie 2M care reacţionează stoechiometric cu 568 g acid stearic.

Rezolvare:

1. $CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOH + KOH \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COO^-K^+ + H_2O$

2. $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{568}{284} = 2$ moli ac. stearic $\Rightarrow$ 2 moli KOH, $Vs = \frac{2}{2} = 1L$

II. Uleiul din semințe de in este o sursă importantă de acizi grași nesaturați.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de hidrogenare a acidului oleic.

2. Calculaţi volumul de hidrogen, măsurat în condiţii normale, necesar hidrogenării acidului oleic dintr-o probă de ulei de in cu masa de 282 g şi cu un conţinut masic de 10% acid oleic.

Rezolvare:

1. $CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOH$

2. $\frac{10}{100}\,282 = 28{,}2$ g ac. oleic

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{28{,}2}{282} = 0{,}1$ moli ac. oleic $\Rightarrow$ 0,1 moli H_2, $V = 0{,}1 \cdot 22{,}4 = 2{,}24$ L H_2

III. Acidul linolic este un acid gras polinesaturat, o categorie specială de grăsimi numite acizi grași omega-3 și are formula de structură:

$CH_3{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$

1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor acidului linolic cu : a. H_2(Ni); b. $NaHCO_3$; c. K

2. Calculati volumul de H_2, măsurat la 300K şi presiunea de 5 atm, necesar stoechiometric reacţiei cu 5 moli de acid linolic. R = 0,082 L·atm /mol·K.

Rezolvare:

1. Ac. linolic + $2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOH$

Ac. linolic + $NaHCO_3 \rightarrow CH_3{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COO^-Na^+ + H_2O + CO_2\uparrow$

Ac. linolic + K $\rightarrow CH_3{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COO^-K^+ + 1/2\,H_2\uparrow$

2. $\frac{5}{1} = \frac{x}{2}$, $x = 10$ moli H_2, $V = \frac{\nu RT}{P} = \frac{10 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{5} = 49{,}2$ L H_2

IV. Uleiul de migdale utilizat la fabricarea de emoliente farmaceutice conţine gliceride ale acidului oleic.
Calculaţi masa de produs obţinut stoechiometric prin hidrogenarea trioleinei din 2,21 kg ulei de migdale, care conţine 80% trioleină (procente masice).

Rezolvare: trioleină + $3H_2 \xrightarrow{Ni}$ tristearină

$\frac{80}{100}$ 2210 = 1768 g trioleină

$\upsilon = \frac{1768}{884}$ = 2 moli trioleină $\Rightarrow$ 2 moli tristearină, m= 2·890 =1780 g tristearina

V. O probă de 35,44 g trigliceridă nesaturată cu masa molară 886 g/mol se solidifică prin hidrogenare cu 1,792 L hidrogen (c.n.). Determinaţi numărul de legături duble dintr-o moleculă de trigliceridă.

Rezolvare: trigliceridă nesaturată + $nH_2 \xrightarrow{Ni}$ trigliceridă saturată

$\frac{35,44}{886} = \frac{1,792}{n \cdot 22,4}$, $n = 2$, 2 legături duble

VI. Un mol de gliceridă consumă pentru hidrogenarea totală 6,24 L H_2, măsuraţi la 27℃ şi $8 \cdot 10^5$ Pa, rezultând palmitodistearină. Determinaţi formula structurală a gliceridei și scrieți ecuația reacției chimice. R = 8,31 J/mol·K

Rezolvare:

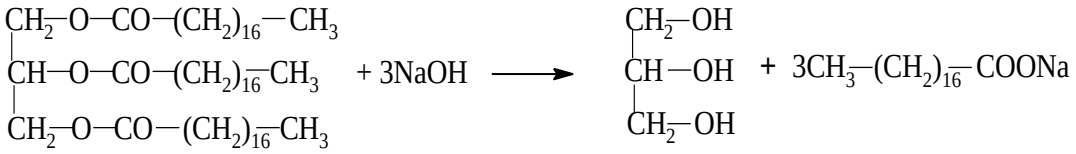
V= $6,24 \cdot 10^{-3}$ m^3, $\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{8 \cdot 10^5 \cdot 6,24 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300}$ = 2 moli H_2, 2legături duble

Glicerida conține 2 resturi de acid oleic care se transformă în 2 resturi acid stearic. Glicerida este palmitodioleina.

VII. Se saponifică 1 kg de tristearină de puritate 89% cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 40%. Calculați:

1. Masa de soluție de hidroxid de sodiu necesară;
2. Masa de săpun obținut, dacă acesta conține 20% apă.

Rezolvare:



1. $\frac{89}{100}1000 =$ 890g tristearină pură, 1 mol tristearină $\Rightarrow$ 3 moli de NaOH, m_d=3x40=120g, m_s =120x100/40=300g NaOH

2. 3 moli stearat de sodiu, m=3x304=912g, $\frac{80}{100}m_{sapun}$ =912, $m_{săpun}$ = 1140g

Săpunul conține 20% apă și 80% stearat de sodiu.

Săpunuri

Săpunurile sunt săruri cu metalele ale acizilor grași (C_{12} - C_{18}).

Ex: $CH_3—(CH_2)_{14}—COONa$ palmitat de sodiu

$CH_3—(CH_2)_{16}—COOK$ stearat de potasiu

$(CH_3—(CH_2)_{16}—COO)_2Ca$ stearat de calciu

Formule generale

$CH_3—(CH_2)_n—COONa$, săpun de sodiu (potasiu)

$(CH_3—(CH_2)_n—COO)_2Ca$, săpun de calciu (magneziu, bariu, plumb)

Proprietatea de spălare

În soluție apoasă, săpunul ionizează:

$$R—COONa \rightleftharpoons \underset{\text{anion}}{R—COO^-} + Na^+$$

$$CH_3—(CH_2)_{14}—COONa \rightleftharpoons \underset{\text{ion palmitat}}{CH_3—(CH_2)_{14}—COO^-} + Na^+$$

Anionul săpunului conține două părți:

- radicalul hidrocarbonat (R—), nepolar, reprezintă ***partea hidrofobă***, insolubilă în apă, dar solubilă în grăsimi;
- grupa carboxilat (COO^-), polară, reprezintă ***partea hidrofilă,*** solubilă în apă.

Existența celor două părți în molecula săpunului determină proprietățile tensioactive și capacitatea de spălare a săpunului. Când moleculele săpunului vin în contact cu substanțele insolubile în apă (murdăria), partea hidrofobă se orientează spre substanțele insolubile, iar partea hidrofilă spre apă. Substanțele insolubile se fragmentează în particule foarte fine înconjurate de moleculele săpunului numite micele (micelii).

Săpunurile se mai numesc ***agenți tensioactivi***, deoarece micșorează tensiunea superficială a apei, ceea ce determină capacitatea de spălare.

De asemenea, se mai numesc ***agenți activi de suprafață***, pentru că acționează la nivelul suprafeței care desparte apa de grăsimi (murdărie).

Utilizări

Săpunul de sodiu este utilizat ca agent de spălare. Săpunul de potasiu este moale și este utilizat în industria textilă. Săpunurile de calciu și aluminiu, în amestec cu uleiurile minerale, formează unsorile. Săpunurile de bariu și plumb se folosesc la obținerea pastelor adezive.

Detergenți

Detergenții sunt produși organici de sinteză care au structuri și proprietăți asemănătoare săpunului. Sunt agenți activi de suprafață sau agenți tensioactivi.

Moleculele detergenților conțin două părți:

- ***partea hidrofobă***, radicalul hidrocarbonat (R─), nepolar, insolubil în apă;
- ***partea hidrofilă***, o grupă polară ionică sau neionică, solubilă în apă.

După natura grupelor hidrofile, detergenții se clasifică astfel:

1. **detergenți ionici,** care pot fi:

- ***anionici***, conțin drept grupă polară un anion $─OSO_3^-$ sau $─SO_3^-$;

- săruri de sodiu ale sulfaților acizi de alchil:

$CH_3─(CH_2)_n─ CH_2─OSO_3^- Na^+$

- săruri de sodiu ale acizilor alchil-sulfonici:

$CH_3─(CH_2)_n─ CH_2─SO_3^- Na^+$

- săruri de sodiu ale acizilor alchil-aril-sulfonici:

$CH_3─(CH_2)_n─ C_6H_4─SO_3^- Na^+$

- ***cationici***, conțin o grupă cuaternară de amoniu la capătul unei catene saturate lungi (alchil-amine):

$$\left(CH_3─(CH_2)_n─ CH_2─\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}─ CH_3\right)^+ Cl^-$$

2. **detergenți neionici,** sunt de obicei eteri polietoxilați, conțin grupe etoxi, $─ CH_2─ CH_2─O─$;

$R─ O─(CH_2─ CH_2─O)_n─ CH_2─ CH_2─OH$

Detergenții anionici pot fi utilizați în soluție acidă și în apa dură.

Detergenții cationici sunt dezinfectanți foarte eficienți, deoarece coagulează proteinele din bacterii; intră în componența balsamului pentru rufe.

Detergenții neionici nu formează spumă, deoarece grupele etoxi se fixează la apă prin legături de hidrogen.

Detergenții neionici (cu catene liniare) și săpunurile sunt ***biodegradabili***, adică pot fi degradați de enzimele produse de unele microorganisme din natură și nu poluează mediul înconjurător.

Proprietatea de spălare (detergență)

Detergenții sunt alcătuiți dintr-o parte hidrofobă, radicalul hidrocarbonat, care se fixează pe substanțele insolubile și o parte hidrofilă care se leagă de moleculele apei. Se formează asociații numite micele (micelii) care separă murdăria și o ridică la suprafață. Detergenții au proprietăți tensioactive, deoarece modifică tensiunea superficială a apei, ceea ce determină capacitatea de spălare. Puterea de spălare a detergenților este mai mare decât a săpunurilor.

Aplicații –săpunuri, detergenți

I. Consumul de săpun pe cap de locuitor este un indicator folosit pentru aprecierea gradului de civilizație a populației unei comunități.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a săpunului de potasiu prin reacţia acidului dodecanoic (acid monocarboxilic, cu 12 atomi de carbon în moleculă) cu KOH.

2. Explicaţi, pe baza structurii, proprietăţile tensioactive ale săpunului de potasiu.

3. Calculaţi volumul (L) de soluţie KOH de concentraţie 2M necesară reacţiei cu 5 kmoli de acid dodecanoic.

4. Calculați masa de săpun obținută cu randamentul 90%.

Rezolvare:

1. $CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}\ COOH + KOH \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}\ COO^-K^+ + H_2O$

2. În soluție apoasă, săpunul ionizează:

$CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}\ COOK \rightleftharpoons \underset{\text{anion}}{CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}\ COO^-} + K^+$

Anionul săpunului conține două părți:

- radicalul hidrocarbonat, $CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}$, reprezintă partea hidrofobă, insolubilă în apă, dar solubilă în grăsimi;
- grupa carboxilat (COO^-), polară, reprezintă partea hidrofilă, solubilă în apă.

Existența celor două părți în molecula săpunului determină proprietățile tensioactive ale săpunului (vezi teorie).

3. 5 kmoli ac. dodecanoic $\Rightarrow$ 5 kmoli KOH

$C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $V_S = \frac{5}{2} = 2{,}5\ m^3$ soluție KOH

4. 5 kmoli săpun, m = 5·266 = 1330 kg săpun,

$C_p = 1330 \cdot 80/100 = 1064$ kg săpun

μsăpun = 266 kg/kmol

II. Săpunurile se obţin şi prin neutralizarea acizilor graşi care conţin număr mare de atomi de carbon în moleculă. Prin neutralizarea unui acid gras cu 250 mL soluţie NaOH (aq) de concentraţie molară 1*M* se se formează 69,5 g de săpun cu formula structurală generală, $CH_3{-}\ (CH_2\ )_n{-}COO^-Na^+$

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a săpunului de sodiu de mai sus.

2. Calculaţi numărul de atomi de carbon din molecula acidului gras.

Rezolvare:

1. $CH_3{-}\ (CH_2\ )_n{-}COOH + NaOH \longrightarrow CH_3{-}\ (CH_2\ )_n{-}COO^-Na^+ + H_2O$

2. $\upsilon = 0{,}25 \cdot 1 = 0{,}25$ moli NaOH, μsăpun = 14n + 82 g/mol

$\frac{0{,}25}{1} = \frac{69{,}5}{14n+82}$, $n = 14$, 16 atomi de carbon

III. Pentru a proteja mediul de poluarea cu detergenți, producătorii de detergenți se orientează spre sinteza compușilor biodegradabili.
Calculați numărul de atomi de carbon din următorii detergenți:
1. Detergentul neionic cu formula de structură,
$CH_3—C_6H_4— COO— (CH_2— CH_2—O)_n—CH_2— CH_2—OH$ şi raportul atomic C:O = 30:13.
2. Detergentul neionic cu formula de structură,
$CH_3— (CH_2)_n—CH_2—O—(CH_2— CH_2—O)_{n+2}— H$, ştiind că 1 mol de detergent conţine 208 g de oxigen.
3. Detergentul anionic cu formula de structură, $CH_3—(CH_2)_n—C_6H_4—SO_3^- Na^+$ știind că, are masa molară μ = 292 g/ mol.
4. Detergentul cationic cu formula de structură,

$$\left(CH_3— (CH_2)_n— CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}— CH_3\right)^+ Cl^-$$

, are un procent masic de azot de 4,8%.
5. Un detergent cu formula structurala: $CH_3\text{-}(CH_2)_{n+6}\text{-} CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}H$ are raportul masic C:O=7:2.

Rezolvare:
1. Raportul atomilor de carbon și oxigen este:

$$\frac{10+2n}{3+n} = \frac{30}{13},\ n = 10,\ 30 \text{ atomi carbon}$$

2. Masa de oxigen din detergent este: 16 + 16(n +2) = 16n + 48
16n + 48 = 208, n = 10, 36 atomi de carbon
3. μdetergent = 14n + 194 g/mol, 14n + 194 = 292, n = 7, 14 atomi de carbon
4. μdetergent = 14n + 123,5 g/mol
14n + 123,5 g.....14 g N
100 g.....4,8 g N
n = 12, 17 atomi de carbon
5. m_c= 36n + 96, m_o = 16n + 16
m_c/m_o = 7/2, n = 2, 14 atomi de carbon

IV. Săpunul de plumb este insolubil şi lipicios, fiind utilizat la fabricarea pastelor adezive. Calculaţi masa molară a săpunului ce conţine 42,158% plumb, procente de masa.
Masa atomică a plumbului A=207.

Rezolvare:
Săpunul de plumb $(CH_3—(CH_2)_n— COO)_2Pb$
μsăpun.....207 g Pb
100 g săpun.....42,158 g Pb, μsăpun = 491 g/mol

12. ZAHARIDE

Conținuturi:

- ✓ Glucoza, zaharoza, amidonul, celuloza
  - Stare naturală, proprietăți fizice
- ✓ *Monozaharide*: glucoza şi fructoza (formule plane), formule de perspectivă (Haworth): glucopiranoza. fructofuranoza
  - Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens şi Fehling
  - Condensarea monozaharidelor
- ✓ *Polizaharide*
  - Hidroliza enzimatică a amidonului
  - Identificarea amidonului
- ✓ *Importanță*

Zaharidele (glucide, carbohidrați) sunt compuși naturali sintetizați în plante prin fotosinteză.

$nCO_2 + nH_2O$ + energie $\longrightarrow C_nH_{2n}O_n + nO_2$

$6CO_2 + 6H_2O$ + energie $\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

$nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow -(C_6H_{10}O_5)_n- + nH_2O$

glucoza polizaharidă

Monozaharidele sunt compuși organici cu funcțiuni mixte care conțin în moleculă o grupă carbonil (aldehidă sau cetonă) și mai multe grupe hidroxil.

Glucoza și fructoza

Stare naturală. Glucoza și fructoza se găsesc în concentrații mari în fructele dulci și mierea de albine. Glucoza este prezentă și în sînge, limfă, lichidul cefalo-rahidian, în concentrații mici.

Proprietăți fizice

Stare de agregare. Sunt substanțe solide, cristalizate.

Gust dulce, proprietate care se intensifică odată cu creșterea numărului de grupe hidroxil din moleculă. Fructoza este cea mai dulce monozaharidă.

Temperatura de topire este ridicată deoarece între grupele hidroxil ale monozaharidelor se stabilesc legături (interacții) de hidrogen.

Solubilitate

Glucoza și fructoza sunt solubile în apă, parțial solubile în alcool și greu solubile în solvenți organici. Solubilitatea în apă se explică prin formarea legăturilor de hidrogen între grupele hidroxil, polare și moleculele de apă (polare).

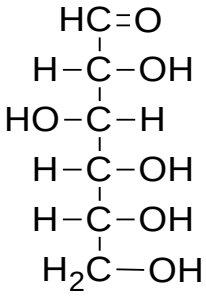
Formula moleculară, $C_6H_{12}O_6$

Glucoza și fructoza au aceeași formulă moleculară, aceeași compoziție procentuală 40%C, 6,66%H, 53,33%O, aceeași formulă brută CH_2O, dar formule de structură diferite. Sunt izomeri de funcțiune.

Formule structurale

1. **Formula structurală (aciclică plană)**

Glucoza conține o grupă carbonil de tip aldehidă, o grupă hidroxil primar și patru grupe hidroxil secundar (aldohexoză).

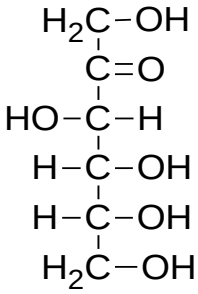


2,3,4,5,6-pentahidroxi-hexanal (glucoza)

Glucoza cu structură aciclică are patru atomi de carbon asimetrici (chirali), iar $2^4 = 16$ izomeri optici (enantiomeri, stereoizomeri).

Fructoza cu structură aciclică conține o grupă carbonil de tip cetonă, două grupe hidroxil primar și trei grupe hidroxil secundar (cetohexoză).

Are trei atomi de carbon asimetrici, $2^3 = 8$ izomeri optici (enantiomeri, stereoizomeri).



1,3,4,5,6-pentahidroxi-2-hexanonă (fructoză)

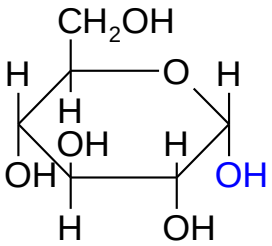
2. **Formule (ciclice) de perspectivă Haworth**

Glucoza se reprezintă printr-un hexagon regulat perpendicular pe planul hârtiei, numit ciclu piranozic (5 atomi de carbon și 1 atom de oxigen).

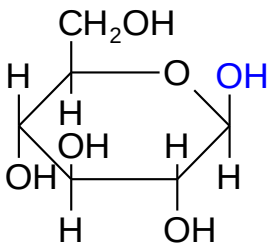
Fructoza se reprezintă printr-un pentagon regulat numit ciclu furanozic (4 atomi de carbon și 1 atom de oxigen).

În funcție de poziția grupei hidroxil glicozidic, atât glucoza cât și fructoza se găsesc sub forma a doi stereoizomeri: anomerul α și anomerul β.

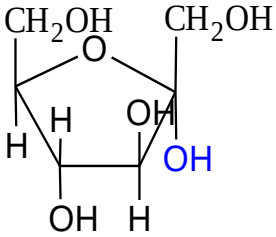
- ***anomerul α*** – hidroxilul glicozidic se află de aceeași parte a ciclului hidroxilul de la atomul de carbon C4.
- ***anomerul β***– hidroxilul glicozidic este în partea opusă a ciclului hidroxilul de la atomul de carbon C4.



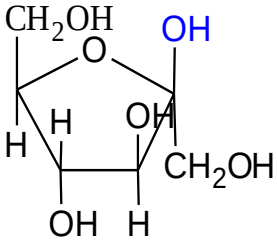
α-glucoza
α-glucopiranoza



β-glucoza
β-glucopiranoza



α-fructoza
α-fructofuranoza



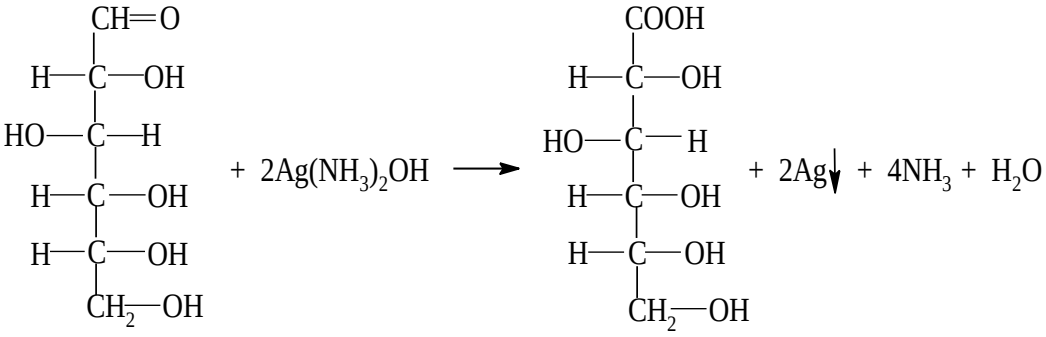
β-fructoza
β-fructofuranoza

Proprietăți chimice

1. Reacția de oxidare. Aldozele sunt monozaharide care pot fi oxidate în prezența unor agenți oxidanți.

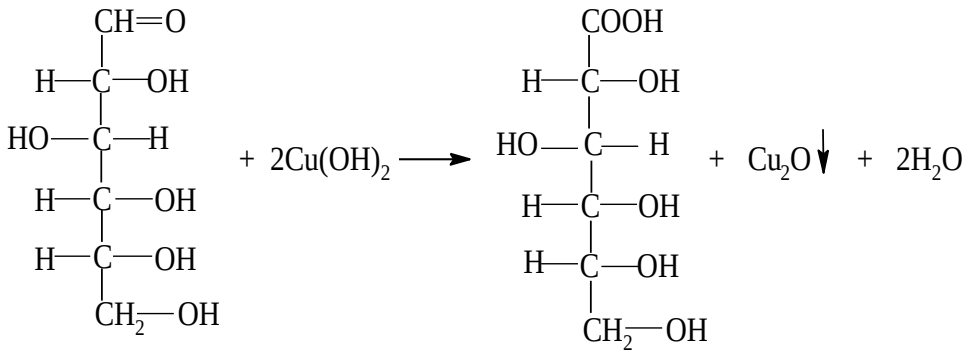
Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens și Fehling demonstrează ***caracterul reducător*** al glucozei. Glucoza reduce ionii de Ag^+ din reactivul Tollens, la argint care se depune pe pereții eprubetei, iar ionii de Cu^{2+} din reactivul Fehling, la ionii Cu^+ din oxidul de cupru (precipitat roșu-cărămiziu).

Aceste reacții sunt utilizate pentru identificarea glucozei.



glucoza hidroxid de diaminoargint (I) (reactiv Tollens) ac. gluconic oglinda de argint

Reacția se folosește la argintarea oglinzilor.



glucoza hidroxid de cupru (II) (reactiv Fehling) ac. gluconic oxid de cupru (I) precipitat roșu-cărămiziu

Sau folosind formule moleculare:

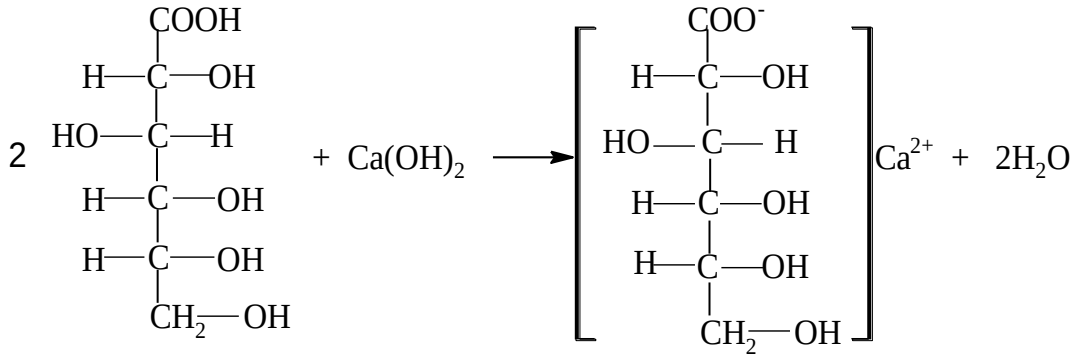
$C_6H_{12}O_6 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$

glucoza reactiv Tollens ac. gluconic oglinda de argint

$C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

glucoza reactiv Fehling ac. gluconic oxid de cupru (I) precipitat roșu-cărămiziu

În analizele medicale glucoza se determină cu ajutorul reactivului Fehling.
Acidul gluconic obținut se folosește la obținerea gluconatului de calciu.



2. ***Fermentația alcoolică a glucozei***, în prezența unor enzime din drojdia de bere, cu formare de alcool etilic și dioxid de carbon.

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzime}} 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2\uparrow$

Pe această proprietate se bazează obținerea băuturilor alcoolice prin fermentarea sucurilor dulci din fructe.

3. Condensarea monozaharidelor este reacția de eliminare a apei între molecule identice sau diferite de monozaharide.

Prin eliminarea apei între două molecule de monozaharide se obțin dizaharide.

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \underset{\text{dizaharidă}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

În funcție de modul de eliminare a apei dizaharidele pot fi:

- *Reducătoare*, eliminarea apei se face între grupa hidroxil glicozidic al unei molecule și o grupă hidroxil al celeilalte monozaharide. Aceste dizaharide reduc reactivii Tollens și Fehling.

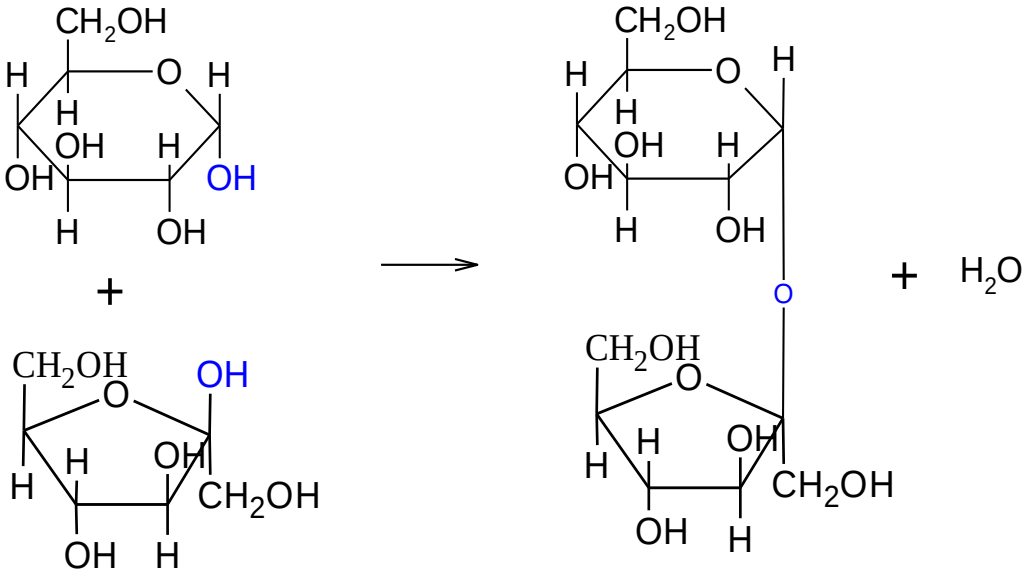
  Exemplu: α–glucoză + α–glucoză ⟶ maltoză

  β –glucoză + β –glucoză ⟶ celobioză

- *Nereducătoare,* eliminarea apei se face între grupele hidroxil glicozidice ale monozaharidelor. Aceste dizaharide nu reduc reactivii Tollens și Fehling.

  Exemplu: α–glucoză + β–fructoză ⟶ zaharoza

Zaharoza se obține prin eliminarea apei între grupele hidroxil glicozidice ale α–glucozei (α– glucopiranozei) și β–fructozei (β–fructofuranozei).



zaharoza

Utilizări

Glucoza este folosită în medicină, deoarece este un compus ușor asimilabil în organismul uman și un bun furnizor de energie.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$$

Industrial se utilizează la prepararea produselor zaharoase, a gluconatului de calciu, a pastilelor de vitamina C și la fabricarea oglinzilor, obținerea băuturilor alcoolice.

Zaharoza (zahărul)

Este o dizaharidă rezultată prin condensarea unei molecule de α–glucoză și β–fructoză.

$$\underset{\alpha\text{–glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\beta\text{–fructoză}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{zaharoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

Stare naturală

Se găsește în tulpina trestiei de zahăr și în sfecla de zahăr, plante din care se extrage industrial, dar și în morcovi, pepeni, zmeură, piersici, caise, etc.

Proprietăți fizice

Zaharoza este solidă, cristalizată, cu gust dulce. Este solubilă în apă (se realizează legături de hidrogen între grupele hidroxil și moleculele de apă), greu solubilă în alcool și în solvenți organici. Se topește la 185ºC, rezultînd caramelul, iar la încălzire avansată se carbonizează.

Utilizare

Zaharoza se folosește în alimentație, având rol energetic în organism (un gram de zahăr eliberează prin oxidare 4,1 kcal). Industrial se utilizează la fabricarea produselor zaharoase și a băuturilor răcoritoare.

Amidonul

Este o polizaharidă rezultată prin policondensarea α–glucozei.

Are ***rol de rezervă*** în plante.

Din punct de vedere al compoziției chimice, amidonul este un amestec de două polizaharide: amiloza (20%) reprezintă miezul granulei și amilopectina (80%) învelișul granulei. Amiloza este partea solubilă din amidon, iar amilopectina partea insolubilă.

Formula moleculară a amidonului este $-(C_6H_{10}O_5)_n-$, iar structura sa conține unități de α–glucoză.

Stare naturală

Se găsește sub formă de granule în cereale, cartofi, rădăcinoase, etc.

Proprietăți fizice

Amidonul este o pulbere albă, amorfă, fără gust dulce și fără miros. Este insolubil în apă rece, iar la încălzire 50-60ºC, formează o suspensie vâscoasă, lipicioasă, care prin răcire devine un gel, numit cocă (formată din amilopectină).

Proprietăți chimice

Hidroliza enzimatică parțială a amidonului are loc în organism în prezența enzimelor numite amilaze. Amidonul se transformă în *dextrine* (oligozaharide superioare) și *maltoză.*

Hidroliza enzimatică totală a amidonului sau **hidroliza acidă** conduce la α–glucoză.

$$\underset{\text{amidon}}{-(C_6H_{10}O_5)_n-} + nH_2O \longrightarrow \underset{\alpha\text{–glucoză}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Identificarea amidonului

În prezența ***iodului***, amidonul se colorează în ***albastru*** (compuși de incluziune ai iodului în golurile din structura amidonului). Această reacție se folosește la identificarea amidonului în produse alimentare (smântână, iaurt).

Celuloza nu se colorează în prezența iodului.

Utilizări

Amidonul se utilizează în alimentație sub formă de cartofi, pâine, paste făinoase, budinci, creme.

În organismul omului contribuie la necesarul glucidic, are rol energetic.

În industrie se folosește la obținerea glucozei, alcoolului, apretului, dar și ca agent de îngroșare, aditiv în tablete farmaceutice.

Celuloza

Este ***cea mai răspândită*** pozaharidă din natură. Are ***rol de susținere*** în plante, asigură plantelor rezistență mecanică și elasticitate.

Fomula moleculară este aceeași cu a amidonului, iar în structura sa intră resturi de β–glucoză.

$-(C_6H_{10}O_5)_n-$

unde *n* variază între 300 și 3000 în funcție de specia din care provine.

Stare naturală

Celuloza se găsește în bumbac, in, cânepă, lemn, stuf, paie. Cea mai pură celuloză se află în bumbac și se folosește în industria textilă. Celuloza din lemn, stuf, paie este mai puțin pură, iar separarea componentelor necelulozice se face cu ajutorul unor reactivi acizi sau bazici. Celuloza rezultată este folosită la fabricarea hârtiei și fibrelor artificiale.

Proprietăți fizice

Celuloza este solidă, amorfă, de culoare albă, insolubilă în apă și în solvenți organici. Insolubilitatea în apă se explică prin formarea legăturilor de hidrogen puternice între grupele hidroxil din macromoleculele celulozei, acestea sunt împachetate foarte strâns și oferă rezistență față de solvenți.

Este solubilă în hidroxid de tetraaminocupru (II), $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ numit și reactiv Schweitzer. Soluția obținută prin dizolvarea celulozei în reactivul Schweitzer este trecută prin orificii foarte fine (filare umedă) într-o baie cu acid și astfel se obține un tip de mătase artificială.

Nu are gust dulce specific zaharidelor și nu se topește prin încălzire.

Utilizări

Celuloza se folosește în industria textilă, la obținerea hârtiei și a mătăsii artificiale (mătase vâscoză, mătase acetat), a unor materiale pentru bandaj, subtanțe explozive.

Pentru organismul uman, celuloza nu are valoare nutritivă, deoarece în organismul omului nu există enzimele necesare hidrolizei celulozei. Celuloza intră în componența fibrelor alimentare care au efect benefic în digestie.

Aplicații –zaharide

I. Glucoza este un combustibil esențial pentru organism.

1. Scrieţi ecuaţia reacţiei glucozei cu reactiv Tollens.

2. Calculaţi masa de argint, care se formează în reacţia unei probe de 200 mL glucoză de concentraţie 1*M* cu o cantitate stoechiometrică de reactiv Tollens. $A_{Ag} = 108$.

Rezolvare:

1. $C_6H_{12}O_6 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$

2. $C_M = \frac{\upsilon}{V_S}$, $\upsilon = 0,2 \cdot 1 = 0,2$ moli glucoză

$\frac{0,2}{1} = \frac{x}{2}$, x = 0,4 moli Ag, m = 0,2·108 = 21,6 g Ag

II. Prin oxidarea glucozei cu reactiv Tollens se obţine un produs (A) cu caracter acid.

1. Calculaţi masa de compus (A) obţinut din 7 moli de glucoză, dacă randamentul reacţiei este de 80%.

2. Scrieți ecuația reacției chimice dintre compusul (A) și hidroxidul de calciu.

3. Calculați masa de gluconat de calciu obținută în condițiile de la punctul 1.

Rezolvare:

1. A - $C_6H_{12}O_7$, acid gluconic

2. 7 moli glucoză $\Rightarrow$ 7 moli ac. gluconic (C_t)

$C_p = \frac{7 \cdot 80}{100} = 5,6$ moli ac. gluconic

$\mu C_6H_{12}O_7 = 196$ g/mol, m = 5,6 · 196 = 1097,6 g ac. gluconic

3. $2C_6H_{12}O_7 + Ca(OH)_2 \longrightarrow (C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$

$\frac{5,6}{2} = \frac{x}{1}$, x = 2,8 moli gluconat de calciu

$\mu(C_6H_{11}O_7)_2Ca = 430$ g/mol, m = 2,8·430 = 1204 g gluconat de calciu

III. O cantitate de 200 g soluție de glucoză se tratează cu reactiv Fehling și se obțin 72 g de precipitat.

1. Determinați concentrația procentuală de masă a soluției de glucoză.

2. Calculați volumul de soluție de reactiv Fehling de concentrație 2M utilizat în reacție.

Rezolvare:

1. $C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

$\mu C_6H_{12}O_6 = 180$ g/mol $\mu Cu_2O = 144$ g/mol

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{72}{144} = 0,5$ moli Cu_2O $\Rightarrow$ 0,5 moli $C_6H_{12}O_6$, m = 0,5·180 = 90 g $C_6H_{12}O_6$

$c = \frac{90 \cdot 100}{200} = 45\ \%$

2. $\frac{x}{2} = \frac{0,5}{1}$, x = 1 mol $Cu(OH)_2$ Vs = 0,5 L soluție

IV. Amidonul participă la următoarea succesiune de reacţii:

$$\text{amidon} \xrightarrow{\text{hidroliza}} A \xrightarrow{\text{fermentatie}} B + C$$

1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice din schemă;

2. Denumiţi compuşii organici notaţi cu litere A, B și C.

3. Știind că se supune hidrolizei o cantitate de 500 kg amidon de puritate 81%, calculați volumul de gaz degajat, măsurat la 27ºC și 2 atm.

Rezolvare:

1. $-(C_6H_{10}O_5)_n- + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2\uparrow$

2. A- $C_6H_{12}O_6$ B- CH_3-CH_2-OH C- CO_2

3. $m_p = \frac{81 \cdot 500}{100} = 405$ g amidon pur $\Rightarrow$ 450 g glucoză

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{450}{180} = 2,5$ moli glucoză $\Rightarrow$ 5 moli CO_2

$PV = \nu RT$, T = 273 + 27 = 300 K, R = 0,082 L· atm /mol· K.

$V = \frac{\nu RT}{P} = \frac{5 \cdot 0,082 \cdot 300}{2} = 61,5$ L CO_2

V. În cursul arderilor din organism, glucoza eliberează o cantitate de energie de 2817 kJ/ mol. Calculaţi cantitatea de energie eliberată de 500 g de struguri cu 80 % glucoză (procente masice).

Rezolvare:

$\frac{80}{100} 500 = 400$ g glucoză

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{400}{180} = 2,2(2)$ moli glucoză

1 mol glucoză.....2817 kj

2,2(2) moli glucoză.....x x = 6260 kj

VI. O proprietate importantă a glucozei este aceea că fermentează , în prezența unor enzime din drojdia de bere, cu formare de alcool etilic și dioxid de carbon. Știind că, o cantitate de 900 kg glucoză formează prin fermentație 36,9 m^3 de dioxid de carbon măsurați la 27ºC și 4 atm, determinați randamentul fermentației alcoolice.

Rezolvare:

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2\uparrow$

$PV = \nu RT$, T = 273 + 27 = 300 K, R = 0,082 L· atm /mol· K, V = 36900 L

$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{4 \cdot 36900}{0{,}082 \cdot 300}$ = 6000 moli CO_2 = 6 kmoli CO_2 (C_p)

$\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{900}{180}$ = 5 kmoli glucoză $\Rightarrow$ 10 kmoli CO_2 (C_t)

$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 = \frac{6}{10} \cdot 100 = 60\%$

VII. Se supun fermentației alcoolice 1800 kg soluție de glucoză de concentrație 80% . Dioxidul de carbon se absoarbe total în soluție de hidroxid de calciu de concentrație 2M.

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc;

2. Calculați volumul de soluție de hidroxid de calciu necesar;

Rezolvare:

1) $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2\uparrow$

$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

2) $m_d = \frac{1800 \cdot 80}{100}$ = 1440 kg glucoză, $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{1440}{180}$ = 8 kmoli glucoză $\Rightarrow$ 16 kmoli CO_2 care reacționează cu 16 kmoli $Ca(OH)_2$, Vs = 16:2 = 8 L soluție

VIII. Asociați numărul de ordine al denumirii compusului organic din coloana A cu litera din coloana B, corespunzătoare unei proprietăți a acestuia**.** Fiecărei cifre din coloana A îi corespunde o singură literă din coloana B.

A	**B**
1. amidon	**a.** cea mai dulce monozaharidă
2. celuloză	**b.** formează oglinda de argint
3. zaharoză	**c.** se dizolvă în reactiv Schweitzer
4. fructoză	**d.** formează prin hidroliză α–glucoză
5. glucoză	**e.** este gazoasă
	f. este o dizaharidă

Rezolvare: 1-d, 2-c, 3-f, 4-a, 5-b

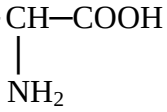
13. AMINOACIZI. PROTEINE

Conținuturi:

- ✓ *Aminoacizi* (glicina, alanina, valina, serina, cisteina, acidul glutamic, lisina)
  - Denumire, clasificare, proprietăţi fizice
  - Caracter amfoter
  - Condensarea aminoacizilor
  - Identificarea aminoacizilor
- ✓ *Proteine*
  - Hidroliza enzimatică a proteinelor
  - Denaturarea proteinelor
  - Stare naturală și importanță

Aminoacizii sunt compuși organici cu funcțiuni mixte care conțin în molecula lor grupa carboxil (-COOH) cu caracter acid și grupa amino ($-NH_2$) cu caracter bazic, legate de un radical hidrocarbonat.

Aminoacizii au formula generală:

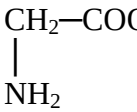


unde: **R** este un radical organic sau restul catenei care poate să conțină și alte grupe funcționale.

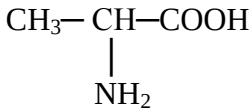
Dacă **R**, este un *radical alifatic saturat* se poate înlocui cu $\mathbf{C_nH_{2n+1}}$.

<u>Clasificarea aminoacizilor</u> după numărul grupelor amino și carboxil și alte grupe funcționale existente în moleculă:

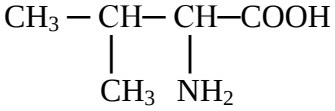
1. *acizi monoaminomonocarboxilici*



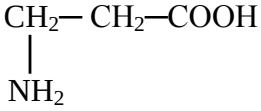
ac. aminoetanoic
(glicina, glicocol)



ac. 2-aminopropanoic
(α-alanina)

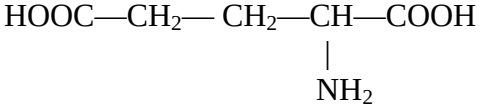


ac. 2-amino-3-metil-butanoic
(valina)



ac. 3-aminopropanoic
(β-alanina)

2. *acizi monoaminodicarboxilici*



ac. 2-aminopentandioic
(ac. glutamic)

3. *acizi diaminomonocarboxilici*

CH_2— CH_2 — CH_2 — CH_2— CH—COOH
| |
NH_2 NH_2

ac. 2,6-diaminohexanoic
(lisina)

4. *hidroxiaminoacizi*

CH_2— CH—COOH
| |
OH NH_2

ac. 2-amino-3-hidroxipropanoic
(serina)

5. *tioaminoacizi*

CH_2— CH—COOH
| |
SH NH_2

ac. 2-amino-3-tiopropanoic
(cisteina)

Izomeria aminoacizilor

a) Izomerie de catenă

Exemplu: CH_3—CH—CH_2—CH—COOH CH_3 — CH_2 — CH— CH—COOH
| | | |
CH_3 NH_2 CH_3 NH_2

leucina izoleucina

b) Izomeria de poziție determinată de poziția grupei amino în catenă.

Exemplu: α-alanina și β-alanina

c) Izomeria optică (stereoizomerie)

Cu excepția glicinei, α-aminoacizii naturali conțin cel puțin un atom de carbon asimetric, deci prezintă izomeri optici.

Proprietăți fizice

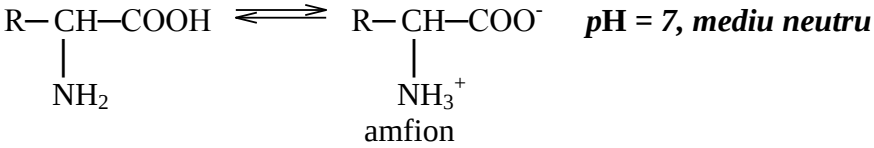
Stare de agegare, aminoacizii sunt substanțe solide, cristalizate.

Solubilitate, aminoacizii se dizolvă în apă deoarece între amfionii lor și moleculele de apă se stabilesc atracții electrostatice puternice.

Punctele de topire ale aminoacizilor sunt ridicate, se topesc la peste 250ºC, fiind mult mai ridicate decât ale acizilor corespunzători. Acest lucru se explică prin formarea unor atracții electrostatice puternice între sarcinile de semn contrar ale amfionilor aminoacizilor.

Proprietăți chimice

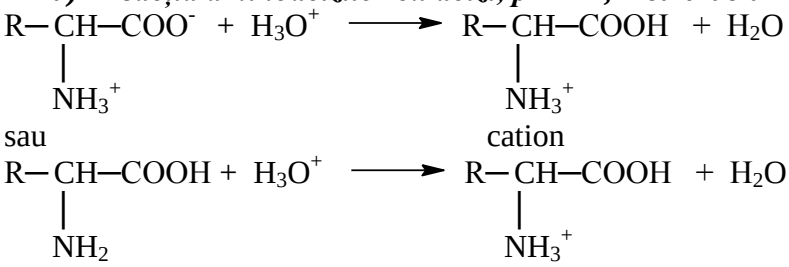
1. Caracterul amfoter este proprietatea aminoacizilor de a se comporta atât ca acizi cât și ca baze. Grupa carboxil cu caracter acid, cedează un proton (H^+) grupei amino, rezultând ***structura de amfion*** (ion cu ambele tipuri de sarcini).



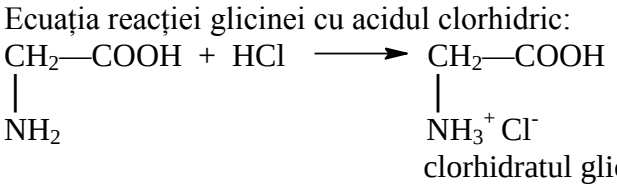
pH = 7, mediu neutru

Datorită structurii de amfion aminoacizii pot neutraliza acizii și bazele cu care vin în contact.

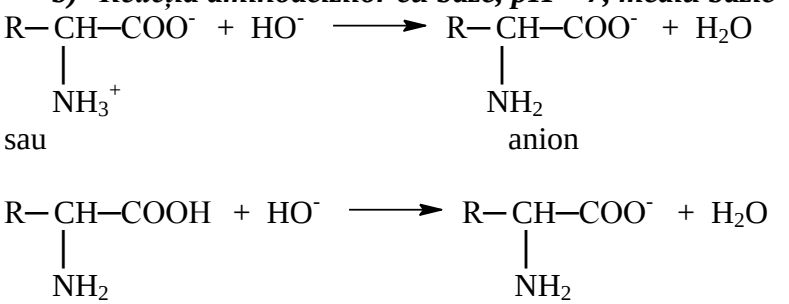
a) Reacția aminoacizilor cu acizi, pH < 7, mediu acid



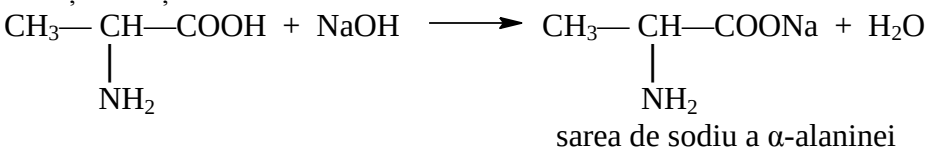
Ecuația reacției glicinei cu acidul clorhidric:



b) Reacția aminoacizilor cu baze, pH > 7, mediu bazic



Ecuația reacției α-alaninei cu hidroxidul de sodiu:



Soluțiile de aminoacizi sunt soluții tampon, adică neutralizează mici cantități de acizi și baze și mențin *p*H-ul soluțiilor constant.

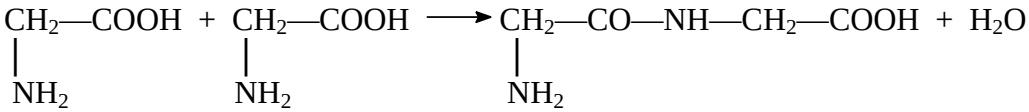
2. Reacția de condensare și policondensare, sunt reacții la care participă ambele grupe funcționale. *Reacția de condensare* este reacția de eliminare a apei între grupa carboxil a primului aminoacid și grupa amino a următorului aminoacid cu formarea unei legături peptidice (amidice) —CO—NH— .

Produșii rezultați în urma proceselor de condensare și policondensare sunt: peptide (până la 10 molecule de aminoacizi), polipeptide (între 10 și 50 aminoacizi), proteine (50 până la 10000 aminoacizi).

Peptidele pot fi:

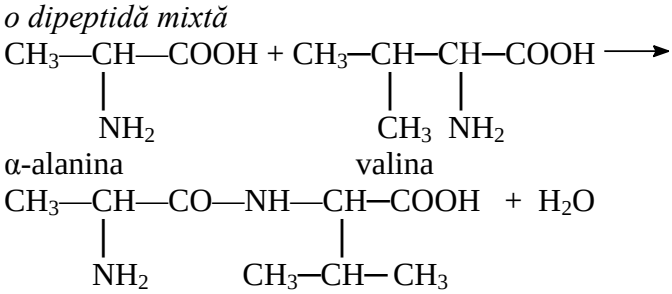
- După natura aminoacizilor:
  - Simple, conțin aminoacizi identici;
  - Mixte, conțin aminoacizi diferiți;
- După numărul de aminoacizi:
  - Dipeptide (2 aminoacizi)
  - Tripeptide (3 aminoacizi), tetrapeptide, pentapeptide,.....

Exemplu: o dipeptidă simplă



glicina glicina glicil-glicina (Gli-Gli)

o dipeptidă mixtă



α-alanil-valina (Ala-Val)

Denumirea peptidelor se formează din numele acidului C-terminal la care se adaugă, ca prefix, numele radicalilor celorlalți aminoacizi.

Atunci când la reacția de condensare participă două molecule de aminoacizi diferiți se pot obține mai multe peptide. Exemplu, din glicină și valină se pot obține 4 dipeptide:

- dipeptide simple (2): glicil-glicină, valil-valină;
- dipeptide mixte (2): glicil-valină, valil-glicină.

Dacă la reacția de condensare participă trei molecule de aminoacizi diferiți (glicină, serină, cisteină) se pot obține următoarele tripeptide:

- tripeptide simple (3): glicil-glicil-glicină, seril-seril-serină, cisteinil-cisteinil-cisteină;
- tripeptide mixte (6): glicil-seril-cisteină, glicil-cisteinil-serină, seril-glicil--cisteină, seril-cisteinil-glicină, cisteinil-glicil-serină, cisteinil-seril-glicină.

Majoritatea aminoacizilor care intră în compoziția proteinelor sunt α-aminoacizi. Aminoacizii care nu sunt sintetizați de organismul animal și trebuie introduși prin hrană, alimente de origine vegetală și animală, se numesc ***aminoacizi esențiali.*** Aceștia sunt: valina, leucina, izoleucina, lisina, treonina, fenil-alanina, metionina, triptofan și histidina doar pentru copii.

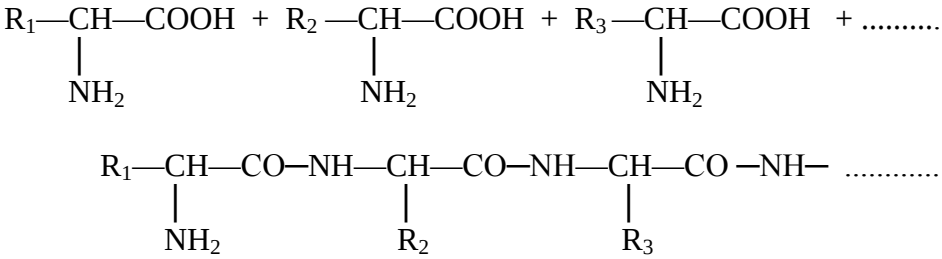
Aminoacizii care sunt sintetizați de organism se numesc ***neesențiali***.

3. Identificarea aminoacizilor

- cu sulfat de cupru, aminoacizii capătă o culoare albastru intens;
- cu ninhidrină, aminoacizii se colorează în albastru sau albastru-violet.

PROTEINE

Proteinele sunt compuși macromoleculari naturali rezultați prin policondensarea α-aminoacizilor.



Proteinele sunt compuși organici care conțin toate elementele organogene.

Numărul mare de aminoacizi, dar mai ales posibilitățile multiple în care aceștia se pot succeda în macromoleculele proteice, conduc la o diversitate mare de proteine. Proteinele sunt tipice unei anumite specii vegetale sau animale.

<u>Proprietățile proteinelor</u>

1. Reacția de hidroliză, este proprietatea proteinelor în urma căreia se obțin peptide (hidroliză parțială) sau amestecuri de α-aminoacizi (hidroliza totală).

Hidroliza enzimatică are loc în timpul digestiei proteinelor din alimente în prezența enzimelor proteolitice din organism. Produșii obținuți prin hidroliza enzimatică a proteinelor sunt peptidele și apoi aminoacizii. Aminoacizii rezultați sunt folosiți de organism pentru a forma proteinele proprii necesare creșterii, refacerii țesuturilor, sintezei de enzime și hormoni.

De exemplu, prin hidroliza parțială a hexapeptidei: Ala-Gli-Ser-Val-Glu-Cis, se obține un amestec de peptide care poate conține:

- *pentapeptide:* Ala-Gli-Ser-Val-Glu, Gli-Ser-Val-Glu-Cis;
- *tetrapeptide:* Ala-Gli-Ser-Val, Gli-Ser-Val-Glu, Ser-Val-Glu-Cis;
- *tripeptide:* Ala-Gli-Ser, Val-Glu-Cis, Gli-Ser-Val, Ser-Val-Glu, Val-Glu-Cis;
- *dipeptide:* Ala-Gli, Ser-Val, Glu-Cis, Gli-Ser, Val-Glu.

2. Denaturarea proteinelor constă în modificarea structurii și proprietăților proteinelor în prezența unor agenți fizici și chimici. Denaturarea proteinelor poate fi:

- ***reversibilă,*** este determinată de agenți fizici, de exemplu temperaturile scăzute, iar proteinele revin la structura și proprietățile inițiale.
- ***ireversibilă,*** este determinată de agenți fizici (temperatura ridicată, raze X), de agenți chimici (săruri ale metalelor grele, acizi concentrați) și de agenți biochimici (enzime), iar proteinele nu-și mai pot reface structura și proprietățile biochimice inițiale. *Exemplu* de denaturare ireversibilă: coagularea albușului de ou la încălzire sau la tratarea cu acid clorhidric.

Stare naturală și importanță

Principalele surse de proteine sunt:

- ✓ Vegetale: soia, ciuperci, linte , fasole, năut, alune, susan, nuci;

- ✓ Animale: carne, brânzeturi, ouă, pește, lactate;
- ✓ Surse alternative: alge, proteine de biosinteză;

Proteinele au rol vital în organismele vii.

1. Intră în constituția organismului uman cu rol fundamental sau auxiliar.

- ➢ Colagenul contribuie la forma corpului (oase, tendoane, piele);
- ➢ Keratina formează părul, unghiile;

2. Au rol de transport

- ➢ Hemoglobina din sânge transportă oxigenul, fierul;

3. Sunt biocatalizatori, deoarece intră în compoziția enzimelor care catalizează procesele metabolice.

4. Sunt compuși responsabili de apariția imunității. Anticorpii sunt proteine care apără organismul de virusuri.

Aplicații – aminoacizi

I. Aminoacizii naturali sunt, cu mici excepții, α-aminoacizi.

1. Stabiliți formula structurală și denumirea IUPAC pentru α-aminoacidul monoamino-monocarboxilic alifatic care conține în molecula sa 35,95% O, procente masice.

2. Scrieți formulele structurale ale aminoacidului identificat la:

a) *p*H=2, mediu acid; **b)** *p*H=13, mediu bazic.

3. Calculați volumul de soluție de NaOH de concentrație 20% și ρ=1,2 g/cm^3, ce reacţionează cu 2 moli de α-alanina.

<u>*Rezolvare:*</u>

1. Formula generală: $R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$, μaminoacid = R + 74 g/mol

R + 74 g .....32 g O

100 g.....35,95 g, R = 15, R este CH_3-

Formula structurală a aminoacidului $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$, ac. 2-aminopropanoic;

2. a) formula de structură în mediu acid $CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COOH$, este un cation;

b) formula de structură în mediu acid $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-$, este un anion;

3. $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COONa + H_2O$

2 moli α-alanina ⇒ 2 moli NaOH ⇒ m = 2·40 = 80 g (m_d)

m_s = 80 · 100/20 = 400 g soluție, V_s = 400/1,2 = 333,3(3) cm^3

II. Aminoacizii esenţiali sunt necesari pentru sinteza unor substanţe biologice importante în organism și sunt introduși în organism prin intermediul alimentelor.

1. Identificați formula structurală și denumirea IUPAC a α-aminoacidului diamino-monocarboxilic, esențial, A, care conține raportul de masă C:H:O:N = 36:7:16:14.

2. Scrieți ecuațiile reacțiilor aminoacidului identificat cu:

a) KOH(aq); **b)** HCl(aq).

3. Calculați masa de α-aminoacid, A, identificat ce reacționează cu 200 cm^3 acid clorhidric de concentrație 2 mol/L.

Rezolvare:

1. C = 36/12 = 3 atomi-gram

H = 7 atomi-gram

O = 16/16 = 1 atomi-gram

N = 14/14 = 1 atomi-gram, $\Rightarrow$ formula brută C_3H_7ON

Formula moleculară $(C_3H_7ON)n$

Deoarece aminoacidul este diamino-monocarboxilic, n=2, formula moleculară este $C_6H_{14}O_2N_2$

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - COOH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2 \end{array}$$

ac. 2,6-diaminohexanoic (lisina)

2. a)
$$\begin{array}{l} CH_2-(CH_2)_3-CH-COOH + KOH \longrightarrow CH_2-(CH_2)_3-CH-COOK + H_2O \\ \quad | \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \quad NH_2 \qquad NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad NH_2 \qquad NH_2 \end{array}$$

b)
$$\begin{array}{l} CH_2-(CH_2)_3-CH-COOH + 2HCl \longrightarrow CH_2-(CH_2)_3-CH-COOH \\ \quad | \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \quad NH_2 \qquad NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad NH_3^+Cl^- \qquad NH_3^+Cl^- \end{array}$$

3. Vs = 0,2 L, C_M= 2 mol/L, υ = 0,2·2 = 0,4 moli HCl, $\Rightarrow$ 0,8 moli lisina

$\mu C_6H_{14}O_2N_2$ = 146 g/mol, m = 0,8·146 = 116,8 g lisină

III. Aminoacizii sunt elemente esentiale cu rol în formarea proteinelor și asigură rezervele de energie necesară organismelor.

1. Se dau formulele structurale pentru următorii aminoacizi:

(A) $HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ (B) $H_3C-CH(NH_2)-COOH$

(C) $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

a) Precizați numărul dipeptidelor obținute din aminoacizii A și B; scrieți formula structurală a unei dipeptide mixte.

b) Precizați numărul de tripeptide obținute din aminoacizii A, B, C.

2. a) Calculați procentul masic de azot dintr-o tripeptidă mixtă.

b) Calculaţi compoziţia procentuală elementală masică a serinei.

Rezolvare:

1. a) 2 dipeptide simple: seril-serina; α-alanil-α-alanină.

2 dipeptide mixte: seril-α-alanină; α-alanil-serina.

$H_3C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CO-NH-\underset{\underset{CH_2-OH}{|}}{CH}-COOH$ α-alanil-serina

b) 3 tripeptide simple și 6 tripeptide mixte izomere.

2. a) $H_3C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CO-NH-\underset{\underset{CH_2-OH}{|}}{CH}-CO-NH-\underset{\underset{CH_2-SH}{|}}{CH}-COOH$

α-alanil-seril-cisteina

$\mu C_9H_{17}O_5N_3 = 247$ g/mol

$\% N = \frac{42 \cdot 100}{247} = 17$

b) $\mu C_3H_7O_3N = 105$ g/mol

$\% C = \frac{36 \cdot 100}{105} = 34,28$ $\% H = \frac{7 \cdot 100}{105} = 6,6(6)$ $\% N = \frac{14 \cdot 100}{105} = 13,3(3)$

$\% O = \frac{48 \cdot 100}{105} = 45,71$

IV. Prin reacţia de condensare dintre α-alanină şi un aminoacid monoamino-monocarboxilic (A) rezultă o dipeptidă mixtă cu μ = 188 g/mol.

1. Stabiliţiţi formula de structură a aminoacidului (A).

2. Scrieţi formulele structurale ale dipeptidelor mixte obţinute din α-alanină şi aminoacidul identificat.

3. Stabiliţi raportul masic al elementelor din dipeptida mixtă identificată.

Rezolvare:

1. ecuația reacției de formare a dipeptidei:

$H_3C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CO-NH-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH$

μdipeptida $C_5H_9O_3N_2R = 188$ g/mol, 145 + R = 188, R = 43,

14n + 1 = 43, n = 3, C_3H_7-

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$

ac. 2-amino-3-metil-butanoic (valina)

2. Dipeptidele mixte: α-alanil-valina; valil- α-alanină

3. C:H:O:N = 96:16:48:28 = 24:4:12:7

V. Hidroliza este principala proprietate a proteinelor în urma căreia se obțin peptide sau amestecuri de α-aminoacizi. Prin hidroliza unei peptide se formează 42 g serină și 24,2 g cisteină. Identificați peptida care a fost supusă hidrolizei și scrieți formulele de structură posibile ale acesteia.

Rezolvare:

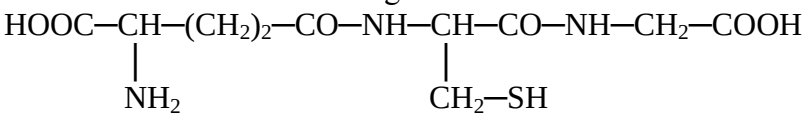
μserina = 105 g/mol, $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{42}{105}$ = 0,4 moli serina

μcisteina = 121 g/mol, $\upsilon = \frac{m}{\mu} = \frac{24,2}{121}$ = 0,2 moli;

raportul molar al aminoacizilor: $\frac{0,4}{0,2}$ = 2:1, 2 moli serina, 1 mol cisteina

Este o *tripeptidă* ce poate avea următoarele denumiri: seril-seril-cisteina
seril-cisteinil-serină
cisteinil-seril-serină

VI. Glutationul este o tripeptidă produsă de celulele organismului și reprezintă o sursă energetică principală cât și un antioxidant capabil să distrugă radicalii liberi. Formula de structură a glutationului este:



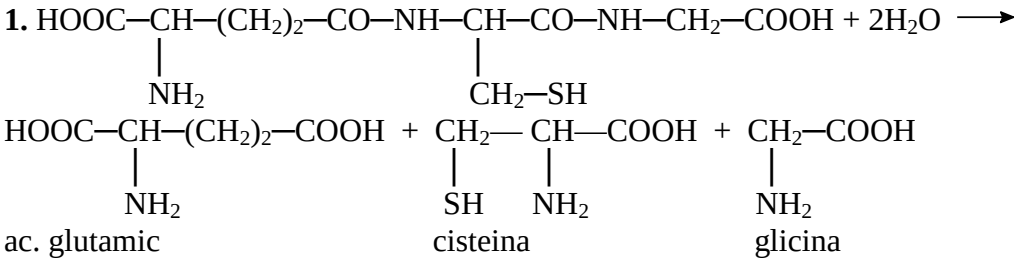
1. Scrieţi ecuaţia reacţiei de hidroliză enzimatică totală a glutationului.

2. Notaţi formulele de structură, la *p*H = 12, pentru cei trei aminoacizi rezultaţi la hidroliza glutationului.

3. Calculaţi masa de glutation care se hidrolizează, dacă s-au folosit 72 g de apă.

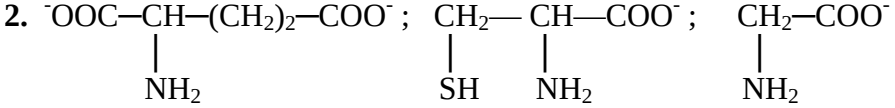
Rezolvare:

1.



ac. glutamic cisteina glicina

2.



3. μglutation = 307 g/mol, $\frac{x}{307} = \frac{72}{2 \cdot 18}$, x = 614 g glutation

14. EXERCIȚII ȘI PROBLEME RECAPITULATIVE

Hidrocarburi

A. Citiți următoarele enunțuri. Dacă apreciați că enunțul este adevărat scrieți, pe foaia de examen, numărul de ordine al enunțului și litera A. Dacă apreciați că enunțul este fals scrieți, pe foaia de examen, numărul de ordine al enunțului și litera F.

1. Formula brută CH, aparține etanului.
2. Reacţiile comune alcanilor şi alchinelor sunt cele de ardere.
3. Acidul clorhidric se adiţionează conform regulii lui Markovnikov la 1-butenă.
4. Metanul are formulă structurală spațială.
5. Cloroetanul este monomer în reacțiile de polimerizare.

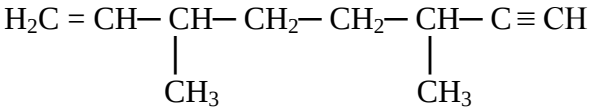
B. Pentru fiecare item al acestui subiect, notați numai litera corespunzătoare răspunsului corect. Fiecare item are un singur răspuns corect.

1. Numărul radicalilor monovalenţi proveniţi de la alcanul 2-metilbutan, este egal cu: a. 2 b. 4 c. 5 d. 6
2. Monoclorurarea benzenului decurge:
a. cu scindarea legăturilor C-C b. cu obţinerea unui singur produs de substituţie
c. cu scindarea legăturilor C=C d. cu obţinerea unui singur produs de adiție
3. Numărul de alchene izomere de poziție cu formula moleculară C_6H_{12}, este:
a. 2 b. 3 c. 4 d. 5
4. Hidrocarbura care ***nu*** decolorează apa de brom, este:
a. propena b. 1-butina c. benzenul d. etina
5. Prin clorurarea fotochimică a toluenului se obține:
a. o-clorotoluen b. p-clorotoluen c. clorura de benzil d. triclorotoluen

C. Scrieţi, pe foaia de examen, numărul de ordine al formulelor reactanţilor din coloana **A,** însoţit de litera din coloana **B,** corespunzătoare denumirii produsului organic rezultat din reacţie**.** Fiecărei cifre din coloana **A** îi corespunde o singură literă din coloana **B**.

A	**B**
1. $CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{H_2SO_4 / HgSO_4}$	**a.** tetralina
2. $CH_2 = CH-CH_2-CH_3 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4}$	**b.** etanal
3. $CH_2= CH-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$	**c.** polietena
4. $C_{10}H_8 + 5H_2 \xrightarrow{Ni}$	**d.** 1,2-dibromopropan
5. $nCH_2 = CH_2 \longrightarrow$	**e.** decalina
	f. 2-butanol

D. Pentru hidrocarbura cu următoarea formulă structurală, precizați:



1. Tipul catenei din hidrocarbură, având în vedere natura legăturilor chimice dintre atomii de carbon;
2. Numărul de legături π și numărul de electroni π din molecula hidrocarburii;
3. Raportul atomic Cterţiar : Cprimar din molecula hidrocarburii;
4. Calculaţi masa de hidrogen, exprimată în grame, din 27,2 g de hidrocarbură;
5. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor hidrocarburii cu:
a. H_2 (Ni**)** **b.** H_2 (Pd/ Pb^{2+}) **c.** H_2O/ ($HgSO_4$/ H_2SO_4).

E. 1. Prin arderea a 0,58 g alcan gazos se formează 0,896 L CO_2, în c.n.
a) Determinați formula moleculară a alcanului și scrieți izomerii săi;
b) Denumiți compușii rezultați prin monobromurarea celor doi izomeri.
2. Adiția de brom se folosește pentru recunoașterea alchenelor și determinarea lor cantitativă.
a) Prin bromurarea totală a unei alchene masa acesteia crește cu 163,25%. Identificați fomula moleculară a alchenei.
b) Scrieți un izomer al alchenei care să prezinte atât izomeri geometrici, cât și izomeri optici.
3. Prin adiția acidului clorhidric la 11,2 L alchină (c.n) se formează 63,5 g derivat diclorurat. Identificați formula moleculară și structurală a alchinei simetrice.

F. 1. Benzenul şi toluenul au numeroase întrebuințări ca materii prime în industria chimică. Prin clorurarea toluenului se obține un amestec de monoclorotoluen, diclorotoluen şi triclorotoluen în raport molar de 3:2:1. Calculaţi volumul de clor, măsurat în condiţii normale, necesar obţinerii 759 kg monoclorotoluen în condiţiile date.
2. Prin clorurarea catalitică a benzenului se formează un amestec care conţine monoclorobenzen, diclorobenzen şi triclorobenzen în raport molar de 3:1:1. Calculaţi masa de benzen necesară pentru obţinerea a 1332 g amestec de compuşi cloruraţi.
3. Prin alchilarea benzenului cu o alchenă se obține un compus cu raportul de masă C:H = 9:1.
a) Identificați alchena și scrieți ecuația reacției chimice;
b) Calculați volumul de benzen cu ρ=0,8 g/mL ce reacționează cu 0,164 m^3 de propenă, la 27ºC și 2280 mmHg. R= 0,082 l·atm/mol·K.

Rezolvare:
A. 1-F, 2-A, 3-A, 4-A, 5-F.
B. 1-b, 2-b, 3-b, 4-c, 5-c.

C. 1-b, 2-f, 3-d, 4-e, 5-c.
D. 1. Catenă nesaturată;
2. Conține 3 legături π și 6 electroni π;
3. Ct:Cp = 4:2 = 2:1;
4. $\mu C_{10}H_{16}$ = 136 g/mol,
136 g hidrocarbură.....16 g H
27,2 g hidrocarbură.....x g H, x= 3,2 g H

5. $C_{10}H_{16} + 3H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

$C_{10}H_{16} + H_2 \xrightarrow{Pd/\ Pb^{2+}} H_2C=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2$

$C_{10}H_{16} + HOH \xrightarrow{HgSO_4/\ H^+} \left(H_2C=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 \right)$

$\xrightleftharpoons{tautomerie} H_2C=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

E. 1. a) $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$

$\frac{0,58}{14n+2} = \frac{0,896}{n \cdot 22,4}$, n = 4, C_4H_{10}, n-butan și izobutan (2-metilpropan)

b) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$ și $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

1-bromobutan (bromură de butil) 2-bromobutan (bromură de sec-butil)

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$ și $CH_3-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

bromură de izobutil bromură de terțbutil

2. a) Creșterea masei este determinată de fixarea bromului la alchenă.
$C_nH_{2n} + Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Br_2$
14n g alchenă.....160g g Br_2

100 g alchenă.....163,25 g Br_2
n = 7, C_7H_{14}
b) $CH_3-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 4-metil-2-hexena

3. $C_nH_{2n-2} + 2HCl \longrightarrow C_nH_{2n}Cl_2$
$\frac{11,2}{22,4} = \frac{63,5}{14n+71}$, n = 4, C_4H_6, $CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-butina

F. 1.
$C_7H_8 + Cl_2 \longrightarrow C_7H_7Cl + HCl$
$C_7H_8 + 2Cl_2 \longrightarrow C_7H_6Cl_2 + 2HCl$
$C_7H_8 + 3Cl_2 \longrightarrow C_7H_5Cl_3 + 3HCl$
Considerăm 3*x* kmoli C_7H_7Cl, μC_7H_7Cl = 126,5 kg/kmol
2*x* kmoli $C_7H_6Cl_2$
x kmoli $C_7H_5Cl_3$
$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{759}{126,5}$ = 6 kmoli, 3*x* = 6, *x* = 2
3*x* kmoli C_7H_7Cl, 6 kmoli C_7H_7Cl, 6 kmoli Cl_2
2*x* kmoli $C_7H_6Cl_2$, 4 kmoli $C_7H_6Cl_2$, 8 kmoli Cl_2
x kmoli $C_7H_5Cl_3$, 2 kmoli $C_7H_5Cl_3$, 6 kmoli Cl_2
ν = 20 kmoli Cl_2, V = 20 · 22,4 = 448 m^3 Cl_2

2. $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$ μC_6H_5Cl = 112,5 g/mol
$C_6H_6 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2 + 2HCl$ $\mu C_6H_4Cl_2$ = 147 g/mol
$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_3Cl_3 + 3HCl$ $\mu C_6H_3Cl_3$ = 181,5 g/mol
Considerăm 3*x* moli C_6H_5Cl, *x* moli $C_6H_4Cl_2$, *x* moli $C_7H_5Cl_3$
$3x\cdot112,5 + x\cdot147 + x\cdot181,5 = 1332$, $x = 2$
3*x* +*x*+*x* = 5*x* moli benzen, 10 moli benzen, m = 10·78 = 780 g benzen
3. a) $C_6H_6 + C_nH_{2n} \longrightarrow C_6H_5C_nH_{2n+1}$
Raportul de masă al compusului $\frac{C}{H} = \frac{72+12n}{6+2n} = \frac{9}{1}$, n = 3, C_3H_6
$C_6H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_9H_{12}$
b) $PV = \nu RT$, T=273+27=300K, p=2280 : 760 = 3 atm, V= 164 L
$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{3\cdot164}{0,082\cdot300}$ = 20 moli propenă, 20 moli benzen, m=20·78 = 156 g
$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{156}{0,8}$ = 195 mL benzen

Compuşi organici cu funcţiuni simple şi mixte

A. Citiţi următoarele enunţuri. Dacă apreciaţi că enunţul este adevărat scrieţi, pe foaia de examen, numărul de ordine al enunţului şi litera A. Dacă apreciaţi că enunţul este fals scrieţi, pe foaia de examen, numărul de ordine al enunţului şi litera F.

1. Compusul obţinut la tratarea etanolului cu o soluţie acidă de $KMnO_4$ este etanal.

2. Punctul de fierbere al acidului butanoic este mai mare decât al butanului.

3. Este un tioaminoacid serina.

4. Radicalul hidrocarbonat din compoziţia unui săpun este hidrofob.

5. Caracterul reducător al glucozei este pus în evidenţă în reacţia cu reactivul Fehling.

B. Pentru fiecare item al acestui subiect, notaţi numai litera corespunzătoare răspunsului corect. Fiecare item are un singur răspuns corect.

1. Din reacţia acidului etanoic cu etanolul se obţine:

a. CH_3─COO─CH_2─CH_3 b. H─COO─CH_2─CH_3

c. CH_3─CH_2─COO─CH_3 d. CH_3─CH_2─CH_2─COOH

2. Trinitratul de glicerină se obţine, din glicerină, printr-o reacţie de:

a. adiţie b. ardere c. esterificare d. izomerizare

3. Acidul acetic *nu* poate reacţiona cu următoarea substanţă:

a. $NaHCO_3$ b. C_2H_5OH/H^+ c. KOH d. Ag

4. Într-o soluţie cu *p*H = 2, valina se prezintă majoritar sub formă de:

a. amfion b. cation c. anion d. moleculă neutră

5. Are acelaşi conţinut procentual masic de C, H, O , N, ca şi tripeptida simplă alanil-alanil-alanină, următoarea tripeptidă:

a.glicil-alanil-serină b. glicil-valil-valină

c.glicil-glicil-valină d. alanil-alanil-serină

C. Compusul (A) are formula de structură:

$$H_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-COOH$$

1. Precizaţi o particularitate structurală a compusului.

2. Calculaţi raportul masic C:H din compusul (A).

3. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor compusului (A) cu:

a. Br_2 (CCl_4); **b.** NaOH (aq); **c.** H_2O (H_2SO_4) **d**. $MgCO_3$.

4. Calculaţi masa de sare obţinută în reacţia compusului (A) cu 20 g carbonat de magneziu, de puritate 84%.

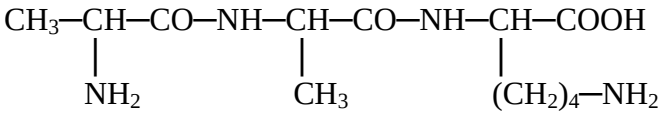
5. Determinaţi formula brută a compusului (A).

D. 1. Fermentațiile sunt procese biochimice determinate de enzimele unor microorganisme. Se consideră schema următoare:

$$\text{glucoza} \xrightarrow{\text{fermentatie alcoolica}} \text{etanol} \xrightarrow{\text{fermentatie acetica}} \text{acid acetic}$$

a) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice;
b) Calculați masa de glucoză necesară obținerii a 10 kg de oțet cu 6% acid acetic.
2. Etanolul poate fi folosit drept combustibil, având o putere calorică ridicată, 7100 kcal/kg. Calculați cantitatea de căldură care se degajă prin arderea a 115 mL etanol cu densitatea ρ=0,8 g/mL.
3. Esterii inferiori sunt substanțe frumos mirositoare. Prin esterificarea unui acid monocarboxilic saturat cu etanolul se obține un ester cu miros de ananas și masa moleculară 116 g/mol.
a) Identificați acidul și scrieți ecuația reacției chimice.
b) Precizați structura și denumirea esterului.
c) Calculați masa de ester obținută cu randamentul 80% din 2 kmoli acid.
4. Principalul dezavantaj al detergenților obișnuiți este faptul că ei nu sunt biodegradabili, așa cum sunt săpunurile și poluează apele.
Un detergent cationic se caracterizează prin raportul molar grupe metilen: grupe metil = 2,75. Determinați formula detergentului și masa lui molară.

E. 1. Peptidele sunt produși de hidroliză parțială a proteinelor din alimente, în timpul digestiei. Prin hidroliza parțială a unei proteine s-a obținut următoarea tripeptidă:



a) Precizați denumirea tripeptidei;
b) Scrieți ecuația reacției de hidroliză totală a tripeptidei;
c) Denumiți IUPAC aminoacidul monoamino-monocarboxilic din compoziția tripeptidei;
d) Scrieți structura aminoacidului de la punctul c), la *p*H=2.
2. Prin hidroliza parțială a unei pentapeptide se formează dipeptidele: glicil-glicina, alanil-valina, glicil-alanina și valil-glicina.
a) Precizați denumirea și formula plană a pentapeptidei;
b) Precizați aminoacizii din structura pentapeptidei, cu activitate optică;
c) Identificați aminoacidul din structura pentapeptidei cu cel mai mare conținut procentual de azot.
3. Un amestec echimolecular de glucoză și fructoză se tratează cu exces de soluție de reactiv Fehling de concentrație 2M și se formează 432 g precipitat roșu-cărămiziu.
a) Calculați masa amestecului de glucoză și fructoză;
b) Calculați volumul de soluție de reactiv Fehling folosit.

Rezolvare:

A. 1-F, 2-A, 3-F, 4-A, 5-A.

B. 1-a, 2-c, 3-d, 4-c, 5-c.

C. 1. Grupa carboxil, –COOH

2. C:H = 84:12 = 7:1

3. $A + Br_2 / CCl_4 \longrightarrow H_3C-CH_2-C(CH_3)(Br)-CH(Br)-CH_2-COOH$

$A + NaOH \longrightarrow H_3C-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-COONa + H_2O$

$A + H_2O / H_2SO_4 \longrightarrow H_3C-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-COOH$

$2A + MgCO_3 \longrightarrow \left(H_3C-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-COO\right)_2Mg + CO_2\uparrow + H_2O$

4. $mp = \frac{84}{100}20 = 16{,}8$ g $MgCO_3$, $\frac{16{,}8}{84} = \frac{x}{278}$, x = 55,6 g sare

5. Raportul atomic C:H:O = 7:12:2, formula brută $C_7H_{12}O_2$.

D.1. a) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzime} 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2\uparrow$

$CH_3-CH_2-OH + O_2 \xrightarrow{enzime} CH_3-COOH + H_2O$

b) $m_{acid} \frac{6}{100}10 = 0{,}6$ kg = 600g, $\nu = \frac{600}{60} = 10$ moli acid acetic

Calculul pe reacție conduce la: 10 moli etanol, 5 moli glucoză

$m_{glucoză} = 5 \cdot 180 = 900$ g

2. $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 115 \text{ mL} \cdot 0{,}8 \text{ g/mL} = 92 \text{ g} = 0{,}092$ kg etanol

$q = \frac{Q}{m(kg)} \Rightarrow Q = 7100 \text{ kcal/kg} \cdot 0{,}092 \text{ kg} = 653{,}2$ kcal

3. a) $C_nH_{2n+1}COOH + CH_3-CH_2-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_nH_{2n+1}COO-C_2H_5 + H_2O$

$\mu C_nH_{2n+1}COO-C_2H_5 = 116$ g/mol, 14n + 74 = 116, n = 3, C_3H_7COOH

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$

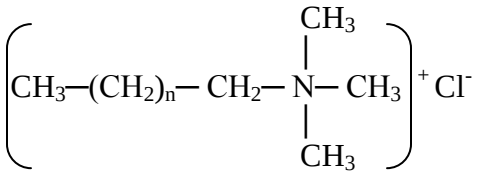
$CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

b) butanoat de etil, $CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$

c) 2 kmoli acid butanoic $\Rightarrow$ 2 kmoli ester, m = 2·116 = 232 kg (C_t)

$C_p = \frac{232 \cdot 80}{100}$ = 185,6 kg butanoat de etil

4.

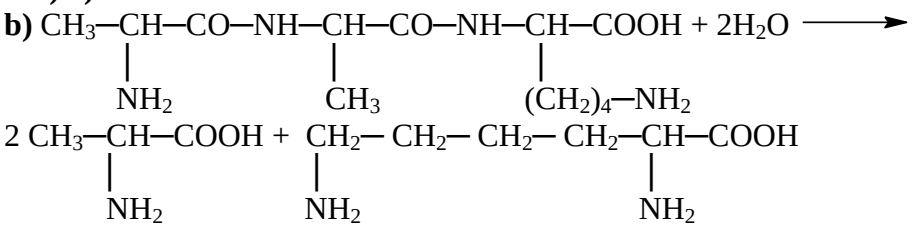


Detergentul cationic conține n+1 grupe metilen,$-CH_2-$ și 4 grupe metil,$-CH_3$

$\frac{n+1}{4} = 2{,}75 \Rightarrow n = 10$, $\mu C_{15}H_{34}NCl$ = 263,5 g/mol

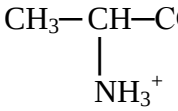
E.1) a) alanil-alanil-lisina

b)



c) acid 2-aminopropanoic

d) la *p*H=2, aminoacidul se găsește sub formă de cation;



2. a) Glicil-glicil-alanil-valil-glicina

b) α-alanina și valina

c) $\%N = \frac{14 \cdot 100}{\mu_{am}}$, pentru aminoacizii cu o singură grupă amino;

Cel mai mare procent de azot îl are aminoacidul cu cea mai mică masă molară, adică glicina.

3. a) $C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

μCu_2O = 144 g/mol

$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{432}{144}$ = 3 moli Cu_2O

$\frac{x}{1} = \frac{3}{1}$, x = 3 moli glucoză, 3 moli fructoză (amestec echimolecular)

6 moli amestec, m = 6·180 = 1080 g amestec glucoză și fructoză

b) $\frac{y}{2} = \frac{3}{1}$, y = 6 moli $Cu(OH)_2$, V_s = 6/2 = 3 L soluție $Cu(OH)_2$

15. BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C.D., Chimie organică, vol. 1 și 2, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
2. Avram, M., Chimie organică, vol. 1 și 2, Editura Academiei R.S. România, București, 1983.
3. Arsene, P., Marinescu, C., Chimie organică, teorie, probleme, exerciții, aplicații, Editura Aramis, București, 2004.
4. Alexandrescu, E.,Dănciulescu, D., Chimie organică pentru liceu-Sinteze, probleme, teste, Editura LVS Crepuscul, Ploiești, 2009.
5. Vlădescu, L., Tărăbășanu-Mihăilă, C.,Irinel Doicin, L., Chimie manual pentru clasa a X–a, Editura Grup Editorial Art, 2005.
6. Albu, C. D., Petrescu, O., Cosma, I., Chimie manual pentru clasa a X-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1994.
7. Petrescu, O., Dobrescu, G., Chimie manual pentru clasa a X-a, Editura Aramis, București, 2002.
8. Vlădescu, L., Badea, I. A.,Irinel Doicin, L., Chimie manual pentru clasa a XI–a, Editura Grup Editorial Art, 2006.
9. Loloiu, G., Baciu, I., Bogdan, D., Chimie manual pentru clasa a XI-a, Editura All Educational, București, 2002.
10. Alexandrescu, E., Nedelcu, M., Zaharia, V., Chimie XI, Editura LVS Crepuscul, Ploiești, 2006.
11. Alan I., Manual pentru clasa a XI-a, Editura Aramis Print, 2006.
12. Alexandrescu, E., Nedelcu, M., Zaharia, V., Chimie XII, Editura LVS Crepuscul, Ploiești, 2002.
13. Ursea, L., Cercasov, C., Chimie manual pentru clasa a XII-a, Editura Humanitas, București, 2002.
14. Bogdan, D., Baciu, I., Probleme de chimie, culegere pentru clasele a X-a și a XI-a, Editura Mistral Info Media, 2007.
15. Mihăilă, V., Nistor, M., Grigore, R., Cantemir, G., Culegere de probleme de chimie, Editura Sapiens, Brăila, 1998.
16. Petrescu, V., Petrescu, S., Culegere de exerciții și probleme chimie organică, Editura Danubius, Brăila, 2011.
17. Modele de subiecte pentru examenul de bacalaureat, Ministerul Educației Naționale, Centrul Național de Evaluare și Examinare, 2009.
18. Programa de examen pentru disciplina Chimie Bacalaureat. Anexa nr. 2 la OMENCS nr. 5070 / 31.08.2016 privind organizarea şi desfăşurarea examenului de bacalaureat național - 2017